

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA NALU VERONA GOMES

**DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -k NANOMÉTRICO EM  
MATRIZ DE ALUMÍNIO PARA REVESTIMENTO DEPOSITADO POR ASPERSÃO  
TÉRMICA CHAMA A PÓ**

CURITIBA

2016

MARIA NALU VERONA GOMES

**DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -k NANOMÉTRICO EM  
MATRIZ DE ALUMÍNIO PARA REVESTIMENTO DEPOSITADO POR ASPERSÃO  
TÉRMICA CHAMA A PÓ**

Tese apresentada como requisito para obter o título de Doutora em Engenharia Mecânica, do Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na Área de Concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

CURITIBA

2016

---

G633d

Gomes, Maria Nalu Verona

Desenvolvimento do compósito de Fe<sub>3</sub>Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó / Maria Nalu Verona Gomes. – Curitiba, 2016.  
297 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes .

Bibliografia: p. 273-289.

1. Revestimento em alumínio. 2. Aspersão Térmica. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Alumineto de Ferro. I. Universidade Federal do Paraná. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortés. III. Título.

CDD: 691

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA  
Código CAPES: 40001016040P5

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **MARIA NALU VERONA GOMES**, intitulada: "**Desenvolvimento de compósito de Fe<sub>3</sub>Al-k nanométrico em matriz de alumínio micrométrico para depositar revestimento por aspersão térmica chama pó**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO**.

Curitiba, 02 de Dezembro de 2016.

RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

SIDNEI ANTONIO PIANARO  
Avaliador Externo (UEPG)

SANDRA REGINA MASETTO ANTUNES  
Avaliador Externo (UEPG)

CESAR EDIL DA COSTA  
Avaliador Externo (UDESC)

ALEXANDER HIROSHI KASAMA  
Avaliador Externo (CENPES)

MARCELO TORRES PIZA PAES  
Avaliador Externo (CENPES)



Aos meus pais Vitório e Ernestina, pelo exemplo de vida.  
As minhas filhas Angela e Laura por me inspirarem novas conquistas.  
Aos meus irmãos Viviane, Silvana e Écio pelo apoio de todas as horas.

## **AGRADECIMENTOS**

"Ela acreditava em anjo e, porque acreditava, eles existiam."

Clarice Lispector

Ao PG-Mec – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná por viabilizar a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, por permitir minha dedicação exclusiva a este trabalho e por disponibilizar os Laboratórios de Materiais e de Microscopia do Campus Curitiba e Ponta Grossa.

Ao Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, pela paciência, pela confiança, pela compreensão diante das dificuldades, pelo conhecimento disponibilizado e preciosa orientação durante todas as etapas.

Ao Prof. Dr. Hélio Padilha, pela imprescindível ajuda na deposição do revestimento e pela maneira atenciosa com que nos atende.

Ao Diretor Industrial da FERSUL Indústria de Fundidos Ltda., Eleomar Nichelle, por permitir a utilização das dependências da indústria e pelas contribuições no processo de fusão do alumineto de ferro.

A minha irmã Viviane pela ajuda em todos os momentos deste caminho. Sem a tua ajuda ele teria sido mais árduo.

Ao amigo Dalmarino Setti, pela amizade de todas as horas, pelo carinho e pelo enriquecimento do pensamento.

Ao amigo Fabiano Drozda pelo incentivo, por partilhar as angústias, e pela excelente companhia nos almoços e cafés da tarde desses muitos anos.

Ao colega e amigo Gustavo Bavaresco pelo “terere”, pelo café, por ter mostrado os caminhos, por ter ajudado em todos os procedimentos, por estar sempre disposto a trocar experiências e pelas discussões sobre o tema. Eterna gratidão.

A Ana Karolina, que veio para tornar meu caminho mais leve, ao Watena que trouxe uma alegria contagiante ao LABATS, ao Pedro e a Larissa por estarem sempre disponíveis quando solicitados, meus sinceros agradecimentos. Contem comigo se um dia precisarem.

Ao aluno Alessandro Pasa que se dedicou na construção do moinho e no processo de moagem do Intermetálico, pelo empenho em fazer o melhor.

As alunas Amanda Shimosaka e Laura Ferrazza Kirch pela dedicação e colaboração na pesquisa e no processo de fusão do material.

Ao amigo e Professor Dr. Osvaldo Cintho pela gentileza em disponibilizar o moinho de alta energia e ajuda na definição dos parâmetros de moagem.

Ao Dr. José Maurílio da Silva pelos ensaios de corrosão, pela paciência em explicar, inúmeras vezes, as técnicas eletroquímicas e os resultados obtidos através da técnica.

Ao Professor Dr. Anderson Pukasiewicz por abrir o Laboratório de Materiais da UTFPR - Ponta Grossa e ao seu orientado Paulo Alcover por auxiliar na preparação metalográfica e microscopia ótica.

Ao amigo Prof. Dr. Paulo Novak pelo tratamento de dados para análise de proporção de fases e pela obtenção de dados de Módulo de Elasticidade.

Ao Prof. Irineu Mazzaro, pelo treinamento, pela ajuda e orientação nas análises de difração de Raios X.

Ao colega Cristiano Brunetti pela colaboração nas difrações de Raios X.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke, por ser sempre aberto a discussão e disponibilizar o uso das instalações do LAMATS - Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais.

Ao Rodrigo Barbosa Pinto pela contribuição nas análises de Microscopia de Transmissão.

Ao colega Valdir Celestino da Silva pelo apoio, por compartilhadas as angústias e pelas muitas caronas.

Ao Marcio Tenório, que com competência orientou e facilitou as rotinas burocráticas.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira por disponibilizar as instalações do LAMATS - Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais, em todas as etapas da preparação das amostras para análises metalográficas e pelas orientações na discussão do mecanismo de solidificação do material.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) - UFPR pela realização das Microscopias Eletrônicas de Varredura.

A Fundação Araucária pela concessão da bolsa no último ano do trabalho.

A todos aqueles, que de algum modo, mesmo não citados, estiveram ao meu lado durante a realização deste trabalho.

E a Deus, pela vida.

" Sinto-me nascido a cada momento para a eterna  
novidade do Mundo..."

Fernando Pessoa

## RESUMO

Intermetálicos do sistema FeAl, principalmente o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  tem recebido especial atenção por suas propriedades a altas temperaturas, tais como resistência a oxidação, a carbonetação e sulfidização. O alumínio é um dos principais materiais utilizados em revestimentos protetivos contra a corrosão devido a sua afinidade com o oxigênio que quando exposta a atmosfera oxidante forma uma fina camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resistente a meios corrosivos agressivos. Novos revestimentos compósitos têm sido obtidos a partir da combinação de materiais com diferentes escalas de tamanhos de partículas, tais como micro e nano, resultando em propriedades físicas, mecânicas e químicas melhoradas. A Aspersão Térmica tem sido destacada entre as diferentes técnicas de aplicação de revestimentos de proteção para materiais por possibilitar a deposição de diferentes tipos de materiais na forma de pó. O principal objetivo desta tese foi produzir um compósito  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  com partículas de tamanho micro e nanométricos a fim de verificar a viabilidade de depositar este compósito pelo processo Chama a pó (FSp) sobre substrato de aço para formar um revestimento protetivo. A produção do revestimento compósito foi estruturada em quatro etapas principais: primeira, obtenção do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) pela técnica de processamento reativo de líquidos, desenvolvida especialmente para este trabalho; segunda, redução do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  para escala nanométrica por meio de moagem de alta energia; terceira etapa, produção do compósito pela mistura do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  nanométrico e micrométrico em diferentes proporções com alumínio micrométrico, por um processo de Mistura Rápida (MR) também desenvolvida especialmente para esta etapa e; quarta, deposição do compósito por FSp variando a temperatura de pré-aquecimento do substrato e a distância de aplicação. Com as técnicas de análise de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios x foi verificado que o Processamento Reativo de Líquidos foi capaz de produzir intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ . A moagem de alta energia utilizada neste trabalho obteve partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  de tamanho médio de 80 nm. Pós-compósitos micrométricos ( $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) com 20% e 40% de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  (nano) foram misturados com Al (micro) pelo processo de Mistura Rápida (MR). O compósito  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  obtido foi depositado com sucesso por FSp com preaquecimento do substrato a temperaturas de  $120^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  e distância de aplicação de 150 mm e 200 mm. O revestimento obtido sobre substrato de aço apresentou espessura de camada de até 600  $\mu\text{m}$ , aderência ao substrato superior a 14 MPa, porosidade abaixo de 2%, dureza entre 150 e 200 HV e resistência a corrosão superior ao revestimento de alumínio.

Palavras-chave: Alumineto de Ferro. Aspersão Térmica. Pós Compósitos. Revestimentos Compósitos.

## ABSTRACT

Iron aluminides based on  $\text{Fe}_3\text{Al}$  have received particular attention due to its properties at high temperatures, such as resistance to oxidation, carbonation, and sulfidation. Aluminum is one of the main materials used in protective coatings against corrosion due to its affinity for oxygen that when exposed to the oxidizing atmosphere forms a thin layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resistant to corrosive-aggressive environments. New composite coatings have been obtained from the combination of materials with different particle size scales, such as micro and nano, resulting in improved physical, mechanical and chemical properties. The Thermal Spray has been highlighted among the various techniques of applying protective coatings to materials by enabling the deposition of different types of materials in the form of powder. The primary objective of this thesis was to produce an  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) composite with micro and nanometric size particles to verify the feasibility of depositing this composite by Flame Spray (FSp) process on steel substrate to form a protective coating. The production of the composite coating was structured in four main steps. First, obtaining  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) by the Reactive Liquid Processing technique, specially developed for this work. Second, reduction of the  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  for nanoscale by High Energy Milling. Third, the production of the composite by the nanometric  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  mixture in different proportions with micrometric aluminum, by a fast mixing process also developed, especially for this thesis. Fourth, deposition of the composite by FSp varying the preheating temperature of the substrate and the application distance. With the techniques of Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), X-ray diffraction, it was verified that the Reactive Liquid Processing was able to produce  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  intermetallic. The High Energy Milling used in this work obtained  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  particles with an average size of 80 nm. Micrometric ( $\text{Al} / \text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) powder composites with 20% and 40%  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  (nano) were mixed with Al (micro) by the fast mixing process. The  $\text{Al} / \text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  composite was successfully deposited by FSp with preheating of the substrate at temperatures of  $120^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$  and application distance at 150 mm and 200 mm. The coating obtained on steel substrate showed a layer thickness of up to 600  $\mu\text{m}$ , adhesion to the substrate greater than 14 MPa, porosity below 2%, hardness between 150 and 200 HV and corrosion resistance superior to the aluminum coating.

**Keywords:** Iron aluminide. Thermal Spray. Composite Powders. Composite Coatings.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	-	DESENHO ESQUEMÁTICO DO MODELO PROPOSTO .....	27
FIGURA 2	-	DIAGRAMA DE FASES Fe-Al .....	31
FIGURA 3	-	SEÇÃO DO DIAGRAM Fe-Al COM DESTAQUE PARA A REGIÃO ESTUDADA .....	32
FIGURA 4	-	ESTRUTURA DOS ALUMINETOS DE FERRO .....	34
FIGURA 5	-	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO GANHO DE MASSA POR UNIDADE DE ÁREA SUPERFICIAL DO FE40A FOLHA ...	41
FIGURA 6	-	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE ALUMINETOS DE FERRO COM AQUELE DE LIGAS BASE FERRO CONVENCIONAIS Fe-18Cr-6Al (MATERIAL REVESTIDO) E Fe-25Cr-20Ni .....	43
FIGURA 7	-	CAMADA DE ÓXIDO NATURAL SOBRE O ALUMÍNIO DE ALTA PUREZA .....	45
FIGURA 8	-	FRAÇÃO MOLAR DA EVAPORAÇÃO E OXIDAÇÃO DO FERRO AO LONGO DA TRAJETÓRIA DA PARTÍCULA .....	50
FIGURA 9	-	MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE PRODUÇÃO .....	53
FIGURA 10	-	ILUSTRAÇÃO DOS MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS NA SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS .....	56
FIGURA 11	-	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM PARA A LIGA TA-NI .....	60
FIGURA 12	-	APARELHO DE MOAGEM ATRITOR, MODELO I-S (a); MONTAGEM DO FRASCO DE MOAGEM PREENCHIDO POR BOLAS DE AÇO(b); DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO INTERNO DE UM MOINHO ATRITOR(c) .....	62
FIGURA 13	-	TAMANHO MÍNIMO DE GRÃO OBTIDO POR MME EM DIFERENTES METAIS PUROS COM DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINA VERSUS SUAS TEMPERATURAS DE FUSÃO .....	65
FIGURA 14	-	ILUSTRAÇÃO DE UMA COLISÃO BOLA-PÓ-BOLA DURANTE UM PROCESSO DE MME .....	66
FIGURA 15	-	DESENHO ESQUEMÁTICO DOS DIFERENTES MODELOS DE SISTEMA DE DISPERSÃO .....	68
FIGURA 16	-	EMPACOTAMENTO RANDÔMICO ( $\rho=8$ ) DE UMA MISTURA BIMODAL COM 70% DO VOLUME DE ESFERAS GRANDES ..	69
FIGURA 17	-	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DO TAMANHO ( $\rho$ ) E DA FRAÇÃO DE VOLUME ( $f_v$ ) DE PARTÍCULAS GRANDES NA DENSIDADE RELATIVA ( $D_r$ ) DO EMPACOTAMENTO BIMODAL .....	70
FIGURA 18	-	MICROGRAFIA DOS PÓS DE ESTRUTURA MULTIMODAL COM PARTÍCULAS CONVENCIONAIS E FINAS (NANOFASE)	71
FIGURA 19	-	PÓ OBTIDO PELA PRECIPITAÇÃO DE NÍQUEL EM ALUMÍNIO PELO PROCESSO DE <i>CLADDING</i> .....	74
FIGURA 20	-	PARTÍCULAS PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE MECANOFUSÃO .....	75

FIGURA 21 -	IMAGENS POR EPMA DE PÓS COMPÓSITOS DE Al - Ni PRODUZIDOS POR MECANOFUSÃO .....	75
FIGURA 22 -	DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA .....	77
FIGURA 23 -	CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS ATUAIS DE ASPERSÃO TÉRMICA - DIAGRAMA DOS PROCESSOS ATUAIS DE ASPERSÃO TÉRMICA .....	78
FIGURA 24 -	RELAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA ALGUNS DOS PROCESSOS DE APLICAÇÃO .....	79
FIGURA 25 -	DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA PISTOLA DE APLICAÇÃO DO PROCESSO FS .....	81
FIGURA 26 -	PARÂMETROS DE RUGOSIDADE .....	88
FIGURA 27 -	MICROGRAFIA POR MEV DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA SUPERFÍCIE DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO DE TiO <sub>2</sub> .....	91
FIGURA 28 -	DESENHO ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA LAMERAR DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO .....	93
FIGURA 29 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ADESÃO MECÂNICA DAS PARTÍCULAS NO SUBSTRATO IRREGULAR .....	94
FIGURA 30 -	ESQUEMA DO EFEITO DOS ÓXIDOS NO REVESTIMENTO FORMADO .....	96
FIGURA 31 -	MICROESTRUTURA TÍPICA DE REVESTIMENTO DE FeAl PRODUZIDO POR HVOF COM VELOCIDADE DE PARTÍCULAS DE 540 ms <sup>-1</sup> .....	99
FIGURA 32 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ DE FeAl OBTIDO POR ATOMIZAÇÃO .....	100
FIGURA 33 -	SECÇÃO TRANSVERSAL DE DOIS REVESTIMENTOS DE Fe <sub>3</sub> Al SOBRE AÇO INÓX APLICADA POR <i>COLD SPRAY</i> .....	101
FIGURA 34 -	MICROGRAFIA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS ALUMINETO DE FERRO DEPOSITADA POR HVOF .....	104
FIGURA 35 -	IMAGEM DE MET MOSTRANDO (a) ZONA DE NANOGRÃO EQUIAXIAIS E (b) ZONA DE NANOGRÃO COLUNAR DE REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS POR HVOF .....	105
FIGURA 36 -	MORFOLOGIA DE REVESTIMENTOS DE PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS .....	106
FIGURA 37 -	ESQUEMA TÍPICO (SEÇÃO TRANSVERSAL) DE UMA MICROESTRUTURA BIMODAL DA CAMADA DEPOSITADA POR ASPERSÃO TÉRMICA DE AGLOMERADOS NANOESTRUTURADOS COM PARTÍCULAS FUNDIDAS E SEMIFUNDIDAS .....	107



FIGURA 38	-	FOTOMICROGRAFIA DE REVESTIMENTOS FEITO DE COMPÓSITO COM DISTRIBUIÇÃO BIMODAL DE PARTÍCULA. (a) MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO DE ZIRCONIA-ÍTRIA (YSZ) FEITO COM PÓ AGLOMERADO POR SPRAY DRYING DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE YSZ. (b) AMPLIAÇÃO DE UMA REGIÃO CONTENDO ÁREA CLARA E ESCURA .....	107
FIGURA 39	-	REVESTIMENTOS DE ALTA TEMPERATURA PARA PROTEGER O METAL DA BASE, FORMANDO UM FILME DE ÓXIDO PROTETOR .....	112
FIGURA 40	-	LEIS DE CRESCIMENTO DE FILMES ÓXIDOS - CURVAS DE OXIDAÇÃO .....	114
FIGURA 41	-	DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O CASO DO FERRO EM PRESENÇA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS .....	116
FIGURA 42	-	VOLTAMETRIA DO AÇO EM SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO .....	117
FIGURA 43	-	FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA APLICADA NO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA .....	123
FIGURA 44	-	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO REATIVO DE LÍQUIDOS – PRL .....	131
FIGURA 45	-	MÓDULO DE ELASTICIDADE PELA RESPOSTA AO IMPULSO DE EXCITAÇÃO .....	133
FIGURA 46	-	CAVACOS DA USINAGEM DO MATERIAL EM FRESADORA	135
FIGURA 47	-	DETALHES DO MOINHO ATRITOR .....	136
FIGURA 48	-	REPRESENTAÇÃO DO DIÂMETRO DE FERET .....	138
FIGURA 49	-	SISTEMA PARA ATMOSFERA CONTROLADA DA MOAGEM	141
FIGURA 50	-	MOINHO RÁPIDO DE LABORATÓRIO ("PERIQUITO") .....	142
FIGURA 51	-	EQUIPAMENTO DE CONTROLE DO PROCESSO DO LABATS	145
FIGURA 52	-	DETALHES DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO .....	145
FIGURA 53	-	APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ .....	146
FIGURA 54	-	PADRÕES PARA AVALIAÇÃO DAS TRINCAS E DESCONTINUIDADES EM CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS E ENSAIADO POR DOBRAMENTO .....	150
FIGURA 55	-	DESENHO ESQUEMÁTICO PARA INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO .....	151
FIGURA 56	-	FIGURA ESQUEMÁTICA (a) DO CORTE DAS AMOSTRAS E EM (b) ESQUEMA DA MONTAGEM DA AMOSTRA NO EMBUTIMENTO PARA METALOGRAFIA .....	152
FIGURA 57	-	CÉLULA ELETROQUÍMICA APROPRIADA PARA TRABALHAR COM CHAPAS .....	155
FIGURA 58	-	MONTAGEM DO SISTEMA DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS POTENCIDINÂMICO DE CORROSÃO .....	155
FIGURA 59	-	MICROSCOPIA ÓTICA DO MATERIAL FUNDIDO SEM ATAQUE COM AUMENTO DE 50X .....	158
FIGURA 60	-	MICROGRAFIA DA ÁREA MAPEADA PELO EDS .....	160

FIGURA 61	- EDS DE LINHA INTERCEPTANDO AS DUAS FASES DO MATERIAL .....	161
FIGURA 62	- MICROGRAFIA DO EDS EM PONTOS .....	162
FIGURA 63	- IMAGEM DA REGIÃO ONDE FOI REALIZADA A DIFRAÇÃO E A ANÁLISE POR EDS .....	163
FIGURA 64	- DIFRATOGRAMA PARA COMPÓSITO $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ PRODUZIDO POR PROCESSAMENTO REATIVO DE LÍQUIDOS (REACTIVE LIQUID PROCESSING) .....	164
FIGURA 65	- MICROESTRUTURA DO $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	166
FIGURA 66	- MEV DAS FASES DO $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ COM POROSIDADE NA FASE $\kappa$ .....	167
FIGURA 67	- MICROGRAFIA DO ALUMINETO DE FERRO POR MO .....	168
FIGURA 68	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PÓ DE ALUMÍNIO .....	171
FIGURA 69	- MICROGRAFIA UTILIZADA PARA ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS .....	171
FIGURA 70	- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO POR DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ ) .....	172
FIGURA 71	- REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA O PÓ DE ALUMÍNIO .....	173
FIGURA 72	- PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ DE TAMANHO MICROMÉTRICO VISTO POR MEV .....	174
FIGURA 73	- FOTOMICROGRAFIA POR MEV DAS PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	175
FIGURA 74	- HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	176
FIGURA 75	- MEV DO ALUMINETO DE FERRO .....	176
FIGURA 76	- DIFRATOGRAMA DAS PARTÍCULAS DE ALUMINETO DE FERRO .....	177
FIGURA 77	- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PÓ ATOMIZADO DE $\text{FeAl}$ .....	178
FIGURA 78	- PERFIL DO REFINAMENTO DO $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	179
FIGURA 79	- MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA FEG DO PÓ DE ALUMINETO DE FERRO APÓS MR .....	180
FIGURA 80	- MET DAS PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	181
FIGURA 81	- HISTOGRAMA DE MEDIDAS DE COMPRIMENTO DAS PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	182
FIGURA 82	- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO ALUMINETO DE FERRO APÓS A MOAGEM DE ALTA ENERGIA .....	183
FIGURA 83	- MICROGRAFIA POR MEV DA MR DE $\text{Al}$ E $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ APÓS HOMOGENEIZAÇÃO EM MISTURADOR Y Y .....	185
FIGURA 84	- PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	186
FIGURA 85	- MICROGRAFIAS POR MEV DA AMOSTRA FA40M05 .....	187
FIGURA 86	- MICROGRAFIA POR MEV DA MISTURA .....	188
FIGURA 87	- MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DASAMOSTRAS FA40M10 E FA40M15 .....	189
FIGURA 88	- MICROGRAFIA DA MR FA40M .....	190
FIGURA 89	- MEV DO COMPÓSITO CONVENCIONAL FA40M COM 20 E 30 MINUTOS DE MR .....	191
FIGURA 90	- EDS4 FA20N ANTES DA MR .....	192

FIGURA 91 -	MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 20% DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ NANOMÉTRICO EM DIFERENTES TEMPOS DE MR .....	194
FIGURA 92 -	MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 20% DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ NANOMÉTRICO COM 20 MINUTOS DE MR (FA20N20) APÓS PASSAR NA PENEIRA #150 .....	195
FIGURA 93 -	MICROGRAFIA POR MEV EM BSE DAS AMOSTRAS DE FA20N .....	196
FIGURA 94 -	COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 40% DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ NANOMÉTRICO EM DIFERENTES TEMPOS DE MR .....	197
FIGURA 95 -	MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE $\text{Al/Fe}_3\text{Al-k}$ .....	198
FIGURA 96 -	GRÁFICO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DOS COMPÓSITOS COM O TEMPO DE MR .....	199
FIGURA 97 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DE 15 MINUTOS DE MR .....	201
FIGURA 98 -	MAPA FEITO POR EDS DO COMPÓSITO FA20N COM 15 MINUTOS DE MR .....	203
FIGURA 99 -	EDS DE MAPA DA AMOSTRA FA40M15 .....	204
FIGURA 100 -	EDS DE PONTOS DAS AMOSTRAS .....	205
FIGURA 101 -	HISTOGRAMA DA TEMPERATURA E VELOCIDADE DAS PARTÍCULAS DURANTE A APLICAÇÃO POR AT CHAMA PÓ .....	208
FIGURA 102 -	PERFIL DOS REVESTIMENTOS APLICADOS POR FSp .....	209
FIGURA 103 -	ENSAIO DE DOBRAMENTO EM CAMADA DEPOSITADA POR FSp: (A) FA40M , (B) FA20N E (C) FA40N .....	210
FIGURA 104 -	ESPESSURA DO REVESTIMENTO OBTIDA .....	212
FIGURA 105 -	IDENTIFICAÇÃO DO REVESTIMENTO NO CORPO DE PROVA DE ENSAIO DE ADERÊNCIA .....	217
FIGURA 106 -	REVESTIMENTO DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ ASPERGIDO POR FSp .....	219
FIGURA 107 -	MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO COMPÓSITO $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .....	220
FIGURA 108 -	MORFOLOGIA DA CAMADA DO REVESTIMENTO DO COMPÓSITO $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .....	221
FIGURA 109 -	MICROSCOPIA POR ELETRONS ESPALHADOS OBTIDO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO COMPÓSITO $\text{Al}$ COM 20% DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ APLICADO POR FSP .....	222
FIGURA 110 -	MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO COMPÓSITO $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ APLICADO POR FSP COM 40% DE ALUMINETO DE FERRO (FA40N) .....	223
FIGURA 111 -	MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ ASPERGIDO POR FSP COM IDENTIFICAÇÃO DAS ESTRUTURAS .....	224
FIGURA 112 -	REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA20N .....	227
FIGURA 113 -	REVESTIMENTO DO COMPÓSITO FA20N POR MEV E DETALHE DA INTERFACE ENTRE REVESTIMENTO E SUBSTRATO .....	228
FIGURA 114 -	DETALHE DO REVESTIMENTO POR MEV DO COMPÓSITO FA20N .....	229

FIGURA 115 -	MORFOLOGIA DAS ESTRUTURAS DO REVESTIMENTO DO COMPÓSITO Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ .....	230
FIGURA 116 -	DETALHE DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DO REVESTIMENTO COMPÓSITO DE Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ .....	231
FIGURA 117 -	MECANISMO DE CRESCIMENTO DA COBERTURA ("CAPA") DE ALUMINETO SOBRE AS PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO ....	233
FIGURA 118 -	MORFOLOGIA DA ESTRUTURA DE FORMAÇÃO DA COBERTURA DE ALUMINETO DE FERRO SOBRE A PARTÍCULA DE ALUMÍNIO .....	234
FIGURA 119 -	MICROESTRUTURA DA FASE MAIS DURA DO COMPÓSITO	235
FIGURA 120 -	ESPESSURA DO REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA40N .....	236
FIGURA 121 -	MICROGRAFIA DO REVESTIMENTO FA40N .....	236
FIGURA 122 -	MICROGRAFIAS POR MO DO REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA40N .....	237
FIGURA 123 -	MICROESTRUTURA POR MEV DO REVESTIMENTO FA40N ..	238
FIGURA 124 -	MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO FA40N .....	239
FIGURA 125 -	PARTÍCULAS ATOMIZADAS DURANTE A DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO FA40N APLICADO POR FSp .....	240
FIGURA 126 -	MICROGRAFIA POR MEV DAS ESTRUTURAS LAMELARES NO REVESTIMENTO FA40N .....	240
FIGURA 127 -	COMPARATIVO ENTRE A MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO COMPÓSITO OBTIDO POR LIMA E MARBLE (2007) E O REVESTIMENTO COMPÓSITO Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ .....	241
FIGURA 128 -	MICROGRAFIAS POR MO DO REVESTIMENTO FA40M .....	242
FIGURA 129 -	MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA FA40M .....	243
FIGURA 130 -	MICROGRAFIA POR MEV DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO APLICADO POR FSp DO REVESTIMENTO FA40M .....	244
FIGURA 131 -	DIFRATOGRAMAS COMPARATIVOS DO COMPÓSITO Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ APÓS A MR (FA20N15) E DEPOIS DA DEPOSIÇÃO SOBRE O SUBSTRATO (FA20N DEP) .....	245
FIGURA 132 -	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA FA20N APÓS VERIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES .....	246
FIGURA 133 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA FA20N DEPOSITADA .....	247
FIGURA 134 -	COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO REVESTIMENTO FA40N E DO PÓ COMPÓSITO FA40N15 .....	249
FIGURA 135 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA FA40N .....	250
FIGURA 136 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REVESTIMENTO FA40M .	251
FIGURA 137 -	EDS DE MAPA DO REVESTIMENTO FA20N .....	252
FIGURA 138 -	MAPA EDS DAS ESTRUTURAS DO REVESTIMENTO NA AMOSTRA FA40N .....	253
FIGURA 139 -	EDS DA AMOSTRA FA40M .....	254
FIGURA 140 -	POSIÇÃO DOS SPOTs NO EDS NAS ESTRUTURAS ENCONTRADAS NO REVESTIMENTO FA20N .....	255

FIGURA 141 -	MICROGRAFIA ÓTICA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS COM A AMOSTRA FA40N NAS DIVERSAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO, COM 500X DE AUMENTO .....	257
FIGURA 142	REPRESENTAÇÃO DO PERFIL EM LINHA DA MEDIÇÃO DE DUREZA HV 0,5 .....	259
FIGURA 143 -	GRÁFICO DO PERFIL DE DUREZA VICKERS (HV0,5) NOS REVESTIMENTOS .....	260
FIGURA 144 -	AMOSTRAS QUE SOFRERAM ATAQUE CORROSIVO DURANTE ENSAIO .....	261
FIGURA 145 -	CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA CALCULADA ( $E_{vs} \log  j $ ) .....	262
FIGURA 146 -	DIAGRAMA ELETROQUÍMICO; $E$ VS $\log  j $ ENVOLVENDO O AÇO, O ALUMÍNIO, O FA20N, O FA40N E O FA40M .....	263
FIGURA 147 -	DIAGRAMA ELETROQUÍMICO; $E$ VS $\log  j $ ENVOLVENDO O AÇO, O ALUMÍNIO, O FA20N, O FA40N E O FA40M .....	264
FIGURA 148 -	CURVAS DE POTÊNCIA EM ( $\mu\text{WattsS/cm}^2$ ) vs $E_{on}$ EM mV, PARA O ALUMÍNIO, PARA O FA20N, PARA O FA40N E PARA O FA40M .....	265
FIGURA 149 -	BANCADA DO MOINHO DE ALTA ENERGIA PARA MOAGEM DO INTERMETÁLICO .....	292
FIGURA 150 -	DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOINHO CONSTRUÍDO .....	293

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1	- VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA20N .....	215
QUADRO 2	- VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40N .....	217
QUADRO 3	- VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40M .....	218
QUADRO 4	- LEGENDA COM AS ESTRUTURAS E AS MICRODUREZA DAS ESTRUTURAS ENCONTRADAS .....	225

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	-	CARACTERÍSTICAS DAS FASES ESTÁVEIS .....	32
TABELA 2	-	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INTERMETÁLICOS SELECIONADOS .....	34
TABELA 3	-	EFEITO DA ESTRUTURA DO CRISTAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO Fe-28at%Al e 28At%Al-5at%Cr .....	38
TABELA 4	-	VALORES DE MICRODUREZA DOS DIFERENTES ALUMINETOS DE FERRO .....	38
TABELA 5	-	MÁXIMA TEMPERATURA DA FONTE DE CALOR .....	83
TABELA 6	-	PARÂMETOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE DRX .....	127
TABELA 7	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUCATA DE AÇO .....	130
TABELA 8	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO LINGOTE DE ALUMÍNIO .....	130
TABELA 9	-	PROCESSOS DE ANÁLISE EFETUADOS NO MATERIAL OBTIDO PELA FUSÃO .....	132
TABELA 10	-	INFORMAÇÕES DAS FASES PARA REFINAMENTO RIETVIELD .....	133
TABELA 11	-	CÓDIGO DAS AMOSTRAS .....	139
TABELA 12	-	CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUBSTRATO .....	143
TABELA 13	-	VARIÁVEIS CONTROLÁVEIS UTILIZADAS NO PROCESSO DE ASPERSÃO DO COMPÓSITO .....	146
TABELA 14	-	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DURANTE A APLICAÇÃO DO COMPOSTO Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ .....	147
TABELA 15	-	SISTEMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA APLICAÇÃO DA CAMADA POR ASPERSÃO TÉRMICA .....	147
TABELA 16	-	PROCESSOS DE ANÁLISE E ENSAIOS EFETUADOS NO SUBSTRATO REVESTIDO COM O COMPÓSITO Al/Fe <sub>3</sub> Al-κ .....	148
TABELA 17	-	CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS .....	149
TABELA 18	-	RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE .....	154
TABELA 19	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS .....	159
TABELA 20	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR EDS DE ÁREA .....	160
TABELA 21	-	DADOS DE CONCENTRAÇÃO EM MASSA OBTIDOS PELA ANÁLISE POR EDS .....	162
TABELA 22	-	ANÁLISE POR EDS DAS FASES VERIFICADAS NA AMOSTRA ATACADA .....	163
TABELA 23	-	CARACTERÍSTICAS DAS FASES NAS CONDIÇÕES <i>BULK</i> .....	165
TABELA 24	-	PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS .....	169
TABELA 25	-	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE ALUMÍNIO DA ALCOA .....	170
TABELA 26	-	DISTRIBUIÇÃO EM DIÂMETRO (μm) DE 150 PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO .....	172

TABELA 27	-	DISTRIBUIÇÃO EM DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ ) DE 150 PARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .....	175
TABELA 28	-	DADOS OBTIDOS NOS REFINAMENTOS DOS DIFRATOGRAMAS DOS $\text{Fe}_3\text{Al}$ MICROMÉTRICOS .....	180
TABELA 29	-	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS EM COMPRIMENTO (nm) DE $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .....	182
TABELA 30	-	DADOS OBTIDOS NO REFINAMENTO DO $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ NANOMÉTRICO .....	183
TABELA 31	-	DADOS OBTIDOS NO EDS DA AMOSTRA FA20N ANTES DA MR .....	193
TABELA 32	-	PERCENTUAL DE ELEMENTOS POR EDS .....	205
TABELA 33	-	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO .....	207
TABELA 34	-	ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS .....	211
TABELA 35	-	TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO E DO INSTANTE FINAL DA DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO .	213
TABELA 36	-	VALORES DE ESPESSURA, RUGOSIDADE E RESISTÊNCIA A ADERÊNCIA DOS REVESTIMENTOS .....	214
TABELA 37	-	VALORES DE MICRODUREZA VICKERS DE INTERMETÁLICO Fe-Al .....	226
TABELA 38	-	FASES IDENTIFICADAS NA ANÁLISE DE DRX .....	246
TABELA 39	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	252
TABELA 40	-	ANÁLISE POR EDS DAS ESTRUTURAS .....	256
TABELA 41	-	NÍVEIS DE POROSIDADE E ÓXIDOS DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS APLICADOS POR FSp .....	258
TABELA 42	-	DADOS DAS MEDIÇÕES DO PERFIL DE MICRODUREZA VICKERS DOS REVESTIMENTOS .....	259
TABELA 43	-	RESUMO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO E DOS REVESTIMENTOS DE AL, FA20N, FA40N E FA40M .....	266
TABELA 44	-	RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE .....	296
TABELA 45	-	CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GEL DESPOLARIZANTE BASEADO NA LITERATURA .....	297



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1 HIPÓTESE .....	28
1.2 OBJETIVOS .....	28
1.2.1 Objetivo Geral .....	28
1.2.2 Objetivos Específicos .....	28
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>30</b>
2.1 INTERMETÁLICO ALUMINETO DE FERRO.....	30
2.1.1 Produção de Aluminetos de Ferro .....	35
2.1.2 Propriedades mecânicas dos aluminetos de Ferro .....	37
2.1.3 Propriedades químicas do alumineto de Ferro - Resistência a Corrosão a Altas Temperaturas e Sulfidização .....	39
2.2 ALUMÍNIO .....	43
2.2.1 Propriedades químicas do Alumínio - Resistência a Corrosão.....	44
2.3 PÓS PARA ASPERSÃO TÉRMICA.....	47
2.3.1 Pós Convencionais .....	48
2.3.1.1 Fabricação de pós convencionais .....	50
2.3.2 Pós Nanométricos .....	53
2.3.2.1 Fabricação de nanopós .....	56
2.3.2.2 Moagem de partículas para dimensões nanométricas .....	58
2.3.2.3 Mecanismo do refinamento de partículas .....	63
2.3.3 Distribuição multimodal de pós .....	66
2.3.4 Pós compósitos.....	72
2.3.4.1 Fabricação de pós compósitos .....	72
2.4 ASPERSÃO TÉRMICA -AT.....	76
2.4.1 Aspersão Térmica Por Chama A Pó - FSp.....	80
2.4.1.1 Parâmetros do processamento de Aspersão Térmica Chama a pó - FSp .....	82
2.4.1.2 Preparação da superfície do substrato .....	85
2.4.1.3 Estrutura e características do revestimento por AT Chama Pó (FSp) .....	89
2.5 REVESTIMENTOS ASPERGIDOS .....	98
2.5.1 Revestimentos de Aluminetos de Ferro .....	98
2.5.2 Revestimentos de Alumínio .....	102

2.5.3 Revestimento com pós nanométricos.....	103
2.5.4 Revestimentos bimodais .....	106
2.5.5 Revestimentos compósitos.....	109
2.5.6 Corrosão do revestimento .....	111
2.5.6.1 Corrosão a elevadas temperaturas .....	113
2.5.7 Técnicas eletroquímicas de análise de corrosão.....	115
2.5.7.1 Potencial de Repouso .....	115
2.5.7.2 Curva de Tafel Catódica .....	118
2.5.7.3 Resistência de polarização linear – RPL .....	119
2.5.7.4 Taxa de corrosão do Ferro .....	119
2.5.7.5 Aperfeiçoamento das técnicas convencionais .....	120
<b>3 MATERIAL E MÉTODO .....</b>	<b>122</b>
3.1 PRODUÇÃO DO ALUMINETO DE FERRO .....	129
3.1.1 Materiais utilizados .....	129
3.1.2 Processamento do Alumineto de Ferro.....	130
3.1.3 Caracterização do composto formado .....	131
3.2 PREPARAÇÕES DOS PÓS PARA ASPERSÃO .....	134
3.2.1 Materiais utilizados .....	134
3.2.2 Moagem do Alumineto de Ferro - $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	134
3.2.2.1 Moagem para dimensões micrométricas do $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	135
3.2.2.2 Moagem para dimensões nanométricas do $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	136
3.2.3 Preparação do pó de Alumínio.....	137
3.2.4 Caracterização dos Pós Utilizados.....	137
3.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO PARA DEPOSIÇÃO POR MEIO DE MOAGEM RÁPIDA .....	138
3.3.1 Materiais .....	139
3.3.2 Preparação do compósito.....	140
3.3.3 Caracterização do Compósito.....	143
3.4 DEPOSIÇÕES DO REVESTIMENTO .....	143
3.4.1 Materiais .....	143
3.4.2 Aspersão térmica do compósito $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ .....	144
3.4.3 Caracterização dos Revestimentos Aspergidos .....	148
3.4.3.1 Medição da espessura .....	149

3.4.3.2 Ensaio de dobramento .....	149
3.4.3.3 Ensaio de adesão por tração .....	150
3.4.3.4 Ensaio de Microdureza .....	151
3.4.3.5 Preparação metalográfica das camadas aspergidas .....	151
3.4.3.6 Difratometria de Raios X (DRX) .....	152
3.4.3.7 Ensaios de corrosão no revestimento .....	153
3.4.3.7.1 Dados físico-químicos do despolarizante .....	153
3.4.3.7.2 Montagem do Sistema .....	154
3.4.3.7.3 Monitoramento do potencial de repouso .....	156
3.4.3.7.4 Obtenção da resistência de polarização linear (RPL) .....	156
3.4.3.7.5 Obtenção da densidade de corrente existente no potencial de repouso .....	156
3.4.3.7.6 Caracterização da curva potenciodinâmica catódica com a obtenção da corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio .....	157
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>158</b>
4.1 ALUMINETO DE FERRO .....	158
4.1.1 Composição Química e Fases .....	159
4.1.2 Microestrutura .....	165
4.1.3 Propriedades .....	168
4.2 PÓS UTILIZADOS NA DEPOSIÇÃO .....	170
4.2.1 Pó de Alumínio .....	170
4.2.2 Alumineto de Ferro .....	174
4.2.3 Compósito Alumínio/Alumineto de Ferro .....	184
4.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS .....	206
4.3.1 Substrato .....	206
4.3.2 Velocidade das partículas .....	207
4.3.3 Dobramento .....	210
4.3.4 Espessura do revestimento .....	211
4.3.5 Temperatura pré-aquecimento do substrato .....	212
4.3.6 Aderência do revestimento no substrato .....	213
4.3.7 Características Morfológicas do Revestimento .....	219
4.3.8 Fases e composição química .....	245
4.3.9 Influência das variáveis de aplicação na microestrutura do revestimento .....	257
4.3.10 Microdureza dos Revestimentos .....	259

4.3.11 Corrosão .....	261
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>269</b>
<b>6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>272</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>273</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>290</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>291</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>292</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>294</b>
<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>295</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A proteção de materiais contra a corrosão por meio de revestimentos metálicos é um importante segmento de pesquisa para desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação, com grande aplicação no setor produtivo, particularmente para a indústria do petróleo, que sofre com a degradação de materiais devido à corrosão por oxidação e por sulfidização.

Entre os materiais que vem sendo desenvolvidos para resistência a oxidação e a sulfidização, intermetálicos de alumínio e ferro com alta concentração de alumínio como os aluminetos  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e  $\text{FeAl}$  têm recebido especial atenção durante a última década (CINCA, 2015). Isto se deve a suas propriedades a altas temperaturas, tais como resistência a oxidação (STOLOFF, 1998; ADEVA, 1999; VEDULA, 2000) a carbonetação (DEEVI; SIKKA, 1996; SCHON, 2003) e a sulfidização (LEE; LIN, 1999, LANG et al., 2003; SZCZUCKA-LASOTA et al., 2006, TOTEMEIER et al., 2010) e a ambientes corrosivos com cloretos e sulfuretos (AMAYA et al., 2003; GUILMANY et al., 2007) podendo ser uma alternativa, em alguns casos, para substituir o aço inoxidável e superligas de níquel, para uso em ambientes agressivos, como, por exemplo, em trocadores de calor e equipamento para produção de energia. Isto porque, os intermetálicos, com base em alumínio de alta atividade, são capazes, quando expostos a atmosfera com oxigênio, de formar sobre a superfície dos revestimentos uma camada contínua, aderente e protetora de uma fase estável de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (alumina) (CINCA et al., 2013).

Segundo Vedula (2000), um fator limitante de composto intermetálicos  $\text{Fe}_3\text{Al}$  é a perda de resistência mecânica em temperaturas superiores a  $550^\circ\text{C}$  e a baixa ductilidade em temperatura ambiente, sendo esta última atribuída à fragilização por hidrogênio devido à presença de umidade atmosférica. Em relação a esta limitação, estudos demonstram que a adição de carbono ao  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , formando carbonetos ( $\text{Fe}_{4-y}\text{Al}_y\text{C}_x$ , conhecido como fase  $\kappa$ ), contribui no aumento da resistência mecânica e a fluência a alta temperatura, reduz a fragilidade em relação ao hidrogênio em temperatura ambiente, proporcionando, desta maneira, melhoria na resistência ao desgaste (BALIGIDAD et al., 1998a; ZHU et al., 2002; RAO et al., 2004; YANG et al., 2005; KIMURA et al., 2010; CONNÉTABLE; MAUGIS, 2008). Em relação ao processamento, o intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}$  com presença da fase  $\kappa$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) apresenta vantagens em relação ao  $\text{Fe}_3\text{Al}$  monofásico, pela redução dos custos de matérias-primas e custos de fusão tendo ainda efeito significativo na melhora da usinabilidade (PRAKASH; SAUTHOFF, 2001, BORGES et al., 2014).

Os aluminetos de ferro têm sido preparados por diferentes métodos de processamento no estado sólido, incluindo síntese por reação a alta temperatura (YANG et al., 2004) moagem (ARCHANA et al., 2014), *mechanical alloy* (JARTYCH et al., 1998; KUMAR et al., 2006), soldagem (SHEN et al., 2015) e por aspersão térmica *in situ* (CALIXTO, 2010). Entretanto, as técnicas de processamento no estado líquido tem sido as mais utilizadas. Os métodos de fusão e fundição (DEEVI et al., 1996; SIKKA et al., 1998; BALIGIDAD et al., 1998b) são bem desenvolvidos e uso de teor de carbono maior que 0,22% favorece a utilização de métodos de processamento que utilizam fusão (PRAKASH et al., 2008). Sendo assim, o Processamento Reativo de Líquidos (PRL) pode ser uma técnica viável na produção do alumineto de ferro do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  em função das características das reações de formação do  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (DEEVI E SIKKA, 1996; STOLOFF, 1998; IL'INSKI et al. 2002) e do  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  (RAO et al., 2004). Um aspecto importante desta técnica em relação às técnicas convencionais de fusão e fundição é que a reação de formação do composto ocorre em um reator fora do forno de fusão no PRL. A produção de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  por PRL é uma inovação que pode apresentar uma vantagem com relação às outras técnicas utilizadas, com relação ao custo de produção e versatilidade para alterar a concentração do alumineto e a quantidade de cada uma das fases presentes.

De acordo com Paredes (2009), revestimentos depositados por *Powder Flame Spray* (FSp), utilizando o alumínio fornece proteção contra a corrosão por longo período de tempo, pois este material metálico possui afinidade com o oxigênio, formando, quando exposta a atmosfera oxidante, uma camada protetora de alumina que confere à superfície do aço proteção adicional por barreira, impedindo o contato do aço com o meio corrosivo. Esta característica torna o alumínio um dos materiais mais utilizados para proteção contra a corrosão em diversos meios.

Propriedades importantes do material aplicado em revestimentos estão relacionadas com tamanho de partículas. Normalmente, nos revestimentos são utilizados materiais com partículas de dimensões micrométricas chamadas de pós convencionais. No entanto, na busca de potencializar propriedades específicas, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com materiais nanométricos para aplicação em Aspersão Térmica por técnicas como HVOF, *Plasma Spray* e *Cold Spray*, como os de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aplicado por Pawlowski (2008a) e Sánchez et al., (2010), intermetálicos de NiAl usados nos trabalhos de Movahedi (2014) e de FeAl, utilizados por Ji et al. (2005); Guilemany *et al.* (2006); Krasnowski *et al.* (2007) e Totemeier, et al. (2010). Os pós nanométricos apresentam características diferenciadas comparados com

materiais de mesma composição química obtidos com partículas micrométricas, como o alumineto de ferro, que segundo Pithawala et al. (2000), oferece propriedades físicas, químicas e mecânicas apropriadas para utilização em altas temperaturas. Segundo Santos, Gulyurtlu e Cabrita (2010), isto ocorre porque a redução do tamanho de partícula deste intermetálico, aumenta a área superficial causando o aumento da reatividade com o oxigênio facilitando a formação de camadas de óxido protetora, levando a uma maior resistência a oxidação.

Estudar camadas depositadas com partículas de diferentes escalas de tamanhos (micro e nanométrica) pode apresentar uma oportunidade de melhoria nas propriedades dos revestimentos em relação aos materiais de mesmas composições que apresentam cristais de tamanho convencional. O mecanismo é simples, partículas pequenas completam espaços vazios entre os interstícios deixados pelas partículas maiores. Isto faz com que melhore o empacotamento e conseqüentemente aumente a densidade de camada. Com isso podem apresentar adesão melhorada e redução de porosidade. Camadas mais densas indicam um potencial para melhorar o comportamento a meios corrosivos (MARTIN e BOUVARD, 2004; SKANDAN et al., 2001). Recentes estudos mostram as vantagens de se utilizar este tipo de mistura de duas escalas de tamanho para aplicação por aspersão térmica. Skandan et al., 2000 e Martin e Bouvard (2004) misturaram WC com Co, Campo et al., 2005 e Torres et al., 2009 misturaram SiC com Al e concluíram que a combinação de diferentes materiais pode apresentar melhoria com relação às propriedades dos dois materiais isolados. No entanto, estudo de pós com partículas em duas escalas de tamanho, quando as partículas mais duras são menores e as partículas mais moles são maiores, não têm sido muito investigadas e se apresenta uma oportunidade de estudo para definir um modelo de microestrutura (MARTIN; BOUVARD, 2004).

A combinação de diferentes materiais, formando revestimentos compósitos, pode apresentar uma oportunidade de melhoria com relação às propriedades dos dois materiais isolados (ZHANG et al., 2008). Entre eles, os revestimentos constituídos por matriz de alumínio com reforços de SiC foram depositados com sucesso por Aspersão Térmica Chama a pó (FSp) por Rams, Campos e Torres (2008). Reforços de cerâmica ou intermetálico em metais aumentam a resistência mecânica dos revestimentos aspergidos (ZHANG et al., 2008; RAMS et al., 2008, TORRES et al., 2013).

Tecnologia para pós secos (*dry particle*) são relativamente novas e estão no estágio de pesquisa e desenvolvimento, mas tem o interesse da indústria. Em comparação com outros métodos de produção de pós compósitos, a técnica a seco é considerada limpa uma vez que não utiliza solvente ou materiais orgânicos, e nem mesmo água. Além disso, o custo e o tempo de produção são consideravelmente reduzidos, uma vez que não necessita da etapa de secagem dos pós (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

Entre as diversas tecnologias de revestimentos de proteção para materiais, destaca-se a Aspersão Térmica (AT), que consiste em um grupo de processos de deposição de materiais metálicos e não metálicos, que podem ser na forma de pó, arame ou vareta. Nesse processo, o material é fundido ou aquecido no bico de uma pistola apropriada e logo após a fusão, o material na fase de solidificação (em forma de partículas) é acelerado por gases sob pressão contra um substrato previamente preparado para ser revestido. Na colisão, as partículas deformam-se e aderem ao substrato formando lamelas, mais conhecidas como “panquecas”, que se sobrepõem compondo uma estrutura lamelar nesse substrato (AMERICAN WELDING SOCIETY-AWS, 1985). As vantagens que a técnica apresenta são a variedade de materiais que podem ser usados para produzir revestimentos, a possibilidade de aplicação de camada sem aquecer significativamente o substrato e também a possibilidade de recuperar uma superfície danificada sem alterar propriedades ou dimensões da peça (TUCKER JR., 1994).

Um dos principais processos de AT é o processo por Chama com gás oxi-acetileno (*Flame Spray* - FS). Esta tecnologia permite o aporte de material na forma de arame ou de pó. Sendo o mais antigo e ainda muito utilizado o processo com material na forma de pó recebe o nome de Aspersão Térmica por Chama a Pó (*Powder Flame Spray* - FS-Powder - FSp). Sua popularidade deve-se a possibilidade de depositar diferentes tipos de materiais como metálicos, intermetálicos, cerâmicas e polímeros com baixo custo de aplicação e facilidade de utilização (DORFMAN, 2002a). Em função das vantagens apresentadas pelo processo de Chama a pó (FSp) muitos trabalhos tem sido desenvolvidos com esta técnica tais como os de Arrabal et al. (2010), Torres et al. (2013) e Xanthopoulou et al. (2014).

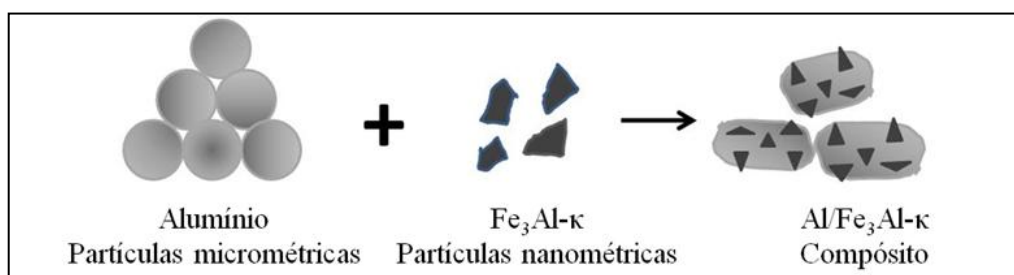
A estrutura e as propriedades dos revestimentos fabricados por FSp dependem fortemente da morfologia da matéria prima, da injeção dos pós no fluxo de energia e das condições de operação da pulverização. A morfologia e a distribuição do tamanho de partículas do pó estão relacionadas com a rota de fabricação. Na última década muitos estudos têm sido dedicados no desenvolvimento de revestimentos com estrutura de tamanho de



partículas nanométricas, nanoestruturadas ou susceptíveis de formar nanoestruturas sob resfriamento. A injeção dessas partículas no fluxo de gás energético e as condições resultantes da trajetória, da velocidade, das reações químicas com as partículas circundantes ou com a atmosfera e do impacto da partícula bem como as condições de pulverização incluindo a distância pistola-substrato, o controle da temperatura no substrato, o pré-aquecimento e a distribuição de tensões residuais, também têm merecido a atenção dos pesquisadores (JI et al. 2005, FAUCHAIS et al. 2010, TOTEMEIER et al. 2010 e CINCA, 2015).

Esse contexto incentivou o presente trabalho, que abre uma nova linha de pesquisa em nanotecnologia, com o desenvolvimento de um material compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ para aplicação por AT com uso da técnica de FSp, que permitirá seu uso em revestimentos que requerem boa resistência mecânica ou resistência à corrosão e sulfidização sob o efeito de altas temperaturas. A ideia principal foi propor uma técnica de mistura de alumínio, com partículas de tamanho micrométrico, com alumineto de ferro (Fe<sub>3</sub>Al-κ) (com partículas de tamanho nanométricas) na forma de um agregado onde as partículas nanométricas sejam aderidas a superfície do alumínio, conforme mostra o desenho esquemático da FIGURA 1. Desta forma, as partículas nanométricas vão sendo transportadas pelo alumínio até o substrato formando um revestimento compósito bimodal.

FIGURA 1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO MODELO PROPOSTO



FONTE: O autor (2016).

Para realizar o desenvolvimento experimental da proposta a pesquisa foi dividida em quatro etapas: (i) a obtenção do alumineto de ferro pelo processo reativo de líquidos; (ii) a preparação dos pós e moagem do alumineto de ferro em granulometria micro e nanométrica; (iii) a preparação do compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ, e (iv) deposição do compósito por FSp no substrato para formar o revestimento.

Para a efetivação deste estudo, é apresentada a Hipótese e adotado os objetivos descritos nos próximos itens.

## 1.1 HIPÓTESE

O alumineto de ferro compósito  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) pode ser produzido por meio do Processamento Reativo de Líquidos a partir de aço carbono e alumínio e ser reduzido a pó nanométrico podendo ser misturado, por meio de Mistura de Alta Energia, com alumínio micrométrico formando um compósito, que pode ser apropriadamente depositado pelo processo de Aspersão Térmica por Chama a pó (FSp) sobre um substrato metálico.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Produzir o compósito  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  a partir de pós com diferentes escalas de tamanho de partícula (nano e micrométrico) e verificar a viabilidade de depositá-lo por Aspersão Térmica pela técnica de Chama a pó sobre um substrato de aço para formar um revestimento.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta tese estão abaixo elencados:

- i. Obter o material  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) pelo Processamento Reativo de Líquidos e caracterizar as amostras obtidas em relação às fases, microestruturas e propriedades obtidas por esta técnica de fabricação;
- ii. Efetuar a moagem do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  obtido para produzir pós micrométricos e nanométricos;
- iii. Obter a mistura apropriada dos micro e nanopós de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  com alumínio para aplicação por Aspersão Térmica;
- iv. Depositar o compósito obtido por AT/FSp para formar um revestimento sobre um substrato de aço.

- v. Verificar a influência dos parâmetros de aplicação como distância de aspersão e temperatura de pré-aquecimento na morfologia do revestimento;
- vi. Verificar as interações que ocorrem entre o alumínio e o intermetálico durante a deposição e como a quantidade de partículas nanométricas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  influenciam na morfologia e propriedade dos revestimentos;
- vii. Descrever o modelo de formação da camada revestida do compósito  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$  a partir de mistura dos micro e nanopós por AT pela técnica de FS.
- viii. Caracterizar o revestimento com relação à resistência a corrosão e comparar com revestimentos de Alumínio.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Revestimentos que fornecem barreira para proteção contra a corrosão, em ambientes agressivos, continuam merecendo a atenção de pesquisadores e cientistas. Entre os materiais mais utilizados para este tipo de revestimento encontra-se o alumínio. No entanto, materiais estruturais sujeitos a altas temperaturas que proporcionem proteção contra a oxidação e a corrosão a quente têm evoluído desde a sua primeira aplicação nas pás de turbinas a gás desde a década de 50. O alumineto de ferro é um dos materiais que vem sendo estudado para esta finalidade. Os materiais normalmente empregados para revestimento são de tamanhos micrométricos. No entanto, a nanotecnologia vem avançando muito nos últimos 30 anos. Entre os vários processos de aplicação de revestimentos a Aspersão Térmica é uma técnica que ainda tem muito para ser explorada. Desta forma, a revisão da literatura consiste no estudo dos materiais alumineto de ferro e alumínio, do tamanho de partícula de materiais para revestimento, da combinação de materiais formando compósitos para revestimento e do processo de aspersão térmica, com especial atenção ao processo Chama a pó e das características e propriedades dos revestimentos depositados por este processo.

### 2.1 INTERMETÁLICO ALUMINETO DE FERRO

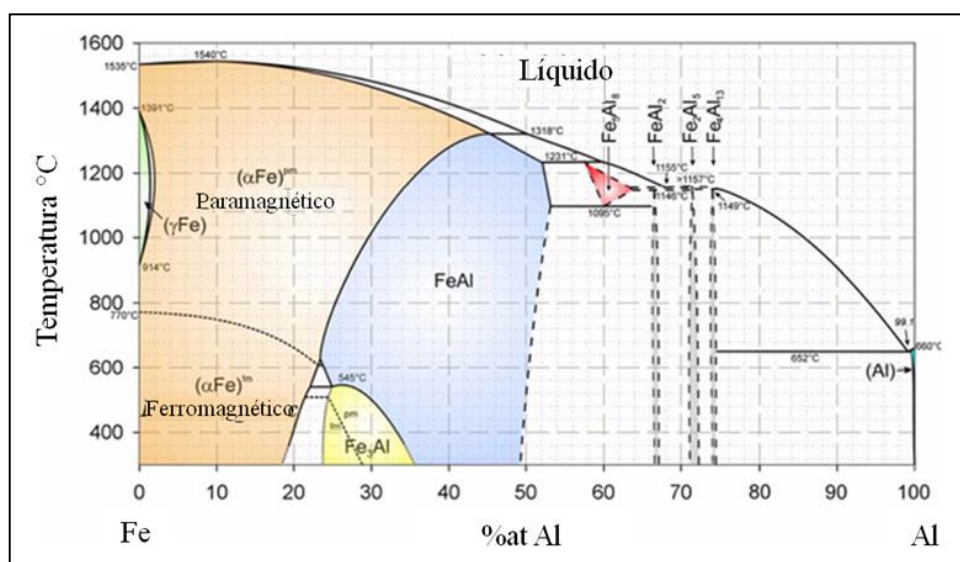
Intermetálicos são ligas formadas quando a energia de ligação entre átomos dissimilares é maior do que entre átomos similares. Estes compostos são formados pela ligação entre metais com razão estequiométrica definida que formam uma classe ampla de materiais, cujas estruturas cristalinas são distintas daquelas dos seus metais constituintes, possuindo super-reticulados com ordenamento a longa distância. Diferentemente das ligas de solução sólida, os intermetálicos formam compostos estequiométricos (por exemplo, NiAl, TiAl, FeAl) e sua ligação é tipicamente uma combinação das ligações metálicas, iônicas e/ou covalentes. Em termos de propriedades mecânicas e físicas, os intermetálicos ocupam uma posição entre metais e cerâmicas. Como no caso dos sólidos iônicos e covalentes, ligações extremamente fortes existem entre os constituintes distintos, que fazem com que os intermetálicos apresentem números de coordenação (NCs) e densidades menores do que dos metais, além de propriedades altamente direcionais, alta rigidez e boa resistência a elevadas temperaturas ou a ataques químicos. Compostos intermetálicos se diferenciam dos demais

materiais pela sua estrutura de discordâncias próprias. Nos materiais comuns, as discordâncias se dividem em parciais e em coplanares, gerando uma falha de empilhamento. Neste caso, as discordâncias coplanares, durante a deformação plástica, se reagrupam com facilidade permitindo a mobilidade da discordância por escorregamento e por desvio na família de sistemas de deslizamento. Já as discordâncias encontradas nas estruturas ordenadas são pares de superdiscordâncias que definem uma região chamada contorno de antifase (APB). A deformação nos materiais de estrutura ordenada está relacionada ao deslocamento de pares de superdiscordâncias, nos quais a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de antifase e a segunda discordância restaura a ordem original. Com isso, os compostos intermetálicos ordenados apresentam uma característica muito particular que é o fato de seu limite de escoamento elevar-se com o aumento da temperatura (CANARIN; BIANCHI, 2006; LI; GAO, 2008; PADILHA, 2011).

A busca por novos materiais estruturais resistentes à alta temperatura estimulou o interesse nos intermetálicos ordenado, dentre eles os Aluminetos de Ferro.

Conforme o diagrama Fe/Al, mostrado na FIGURA 2, os Aluminetos de Ferro, formam vários tipos de fases intermetálicas estáveis.

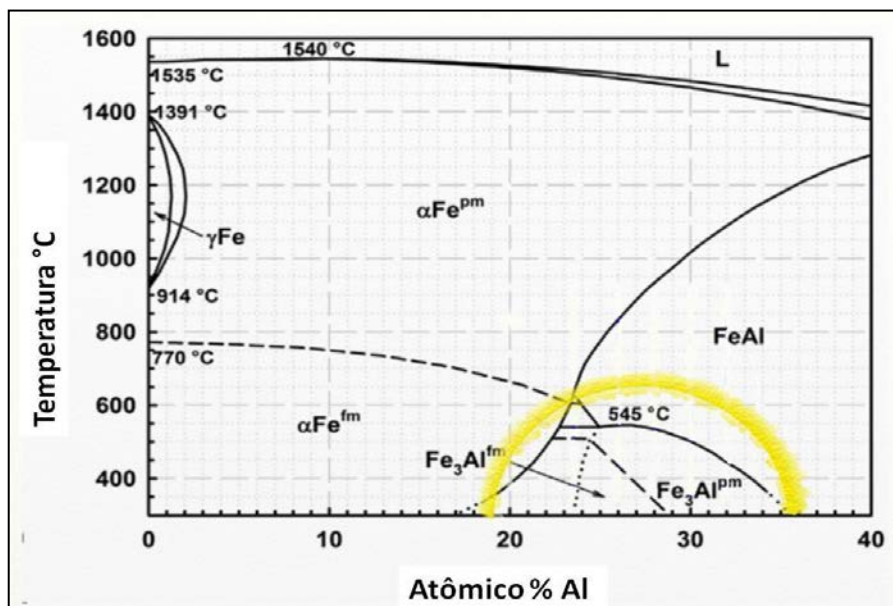
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE FASES Fe-Al



FONTE: SCHORR; STEIN (2009).

O diagrama da FIGURA 3 mostra um detalhe na composição em % atômica do estudo deste trabalho.

FIGURA 3 - SEÇÃO DO DIAGRAMA Fe-Al COM DESTAQUE PARA A REGIÃO ESTUDADA



FONTE: Adaptada de HASEMANN et al.(2014)

A área de interesse deste estudo é a fase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , que compreende a região destacada com um arco na parte inferior da FIGURA 3.

As características das fases estáveis formadas nas ligas de Fe e Al estão mostradas na TABELA 1.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DAS FASES ESTÁVEIS

Fase	Al (%massa)	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Continua	
				Configuração	T fusão (°C)
$\alpha$ Fe	0 - 28	cl 2	Im-3m	CCC	1535
$\gamma$ Fe	0 - 0,6	cF 4	Fm-3m	CFC	-
FeAl ( $\beta$ )	12,8 - 37	cP 8	Pm-3m	CCC ordenada ( $B_2$ )	1215
$\text{Fe}_3\text{Al}$ ( $\beta'$ )	13 - 20	cF16	Fm-3m	CCC ordenada ( $\text{DO}_3$ )	1502
$\text{Fe}_2\text{Al}_7$ ( $\epsilon$ )	40 - 47	cl 16	-	CCC complexa	-
$\text{FeAl}_2$ ( $\xi$ )	48 - 49,4	aP 18	P1	Romboédrica	1164

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DAS FASES ESTÁVEIS

					Conclusão
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> (η)	53 - 57	oC	Cmcm	CCC ortorrômbica	1171
Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub> (θ)	58,5 - 61,3	mC 102	C2/m	Monoclínica	1149
Al	100	cF 4	Fm-3m	CCC	660

FONTE: ASM HANDBOOK (1999); DEEVI; SIKKA (1996); ZAMANZADE et al. (2016).

Na prática as fases FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>7</sub> e FeAl<sub>3</sub> é problemática em função da fragilidade que apresentam. Por serem menos frágeis, as composições mais frequentemente estudada são de 18at%Al a 40at%Al, relativas às fórmulas químicas Fe<sub>3</sub>Al e FeAl. Assim, o crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão. (PAREDES; CAPRA 2006, SZCZUCKA-LASOTA et al., 2006; CINCA et al. , 2013).

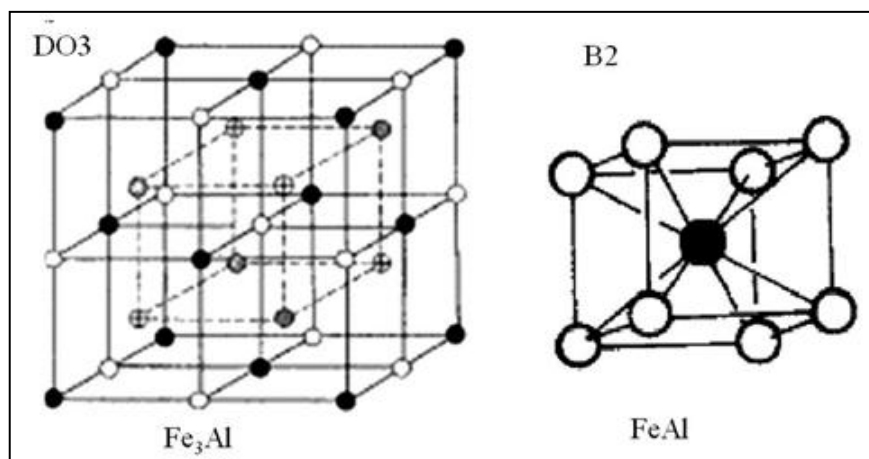
O FeAl apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A célula unitária contém 8 átomos de Alumínio, um em cada vértice, as quais possuem 8 células unitárias vizinhas com um átomo de Alumínio em cada uma. A estrutura cP8 pode ser vista como 2 células cúbicas primitivas entrelaçadas com átomos de Fe ocupando os vértices da estrutura entrelaçada. (CINCA et al., 2013a).

De acordo com Palm (2005) a fase ordenada B2 de FeAl existe em uma gama de 26-52% de Al dependendo da temperatura. Perto da composição estequiométrica, depois de prolongado recozimento entre 700°C a 1000 °C com resfriamento lento o processo de ordenação de longo alcance permanecem na solução sólida e a superrede de FeAl (B2) é mantida até 1310 °C. Esta ordenação de longo alcance fortalece as interações interatômicas e dificulta a difusão. Próximo a composição estequiométrica as ligas FeAl (B2) são resistentes a recristalização, a deformação e a corrosão a altas temperaturas (SENDEROWSKI, 2014).

Os intermetálicos Fe<sub>3</sub>Al são ordenados como estrutura cúbica DO3 (cF16). Esta célula unitária contém 8 células CCC formada através do entrelaçamento de 4 células de face centrada (CFC). Cada sub-célula possuem os vértices ocupados por átomos de Fe onde cada uma divide com 8 sub-células vizinhas, resultando 1/8 de átomo de Fe por sub-células. Além disso, 4 átomos de Fe ocupam o centro das 4 sub-células, então são 12 átomos de ferro na célula unitária DO3 além de 4 átomos de Al, cada qual ocupando o centro de 4 sub-células, num total de 16 átomos por célula. A fase Fe<sub>3</sub>Al com estrutura DO3 é estável entre

23-36%Al. Especial atenção deve ser dada para a temperatura próximas de 540°C em que ocorre a transição entre a fase da estrutura ordenada (DO3) para a fase da estrutura B2(cP2)(CANARIM; BRIANCHI, 2006; SURESH; SELVARAJAN; MOHAI, 2008; CINCA et al., 2013). A FIGURA 4 mostra esquematicamente as fases dos aluminetos de ferro.

FIGURA 4 - ESTRUTURA DOS ALUMINETOS DE FERRO



FONTE: KATTNER; BURTON (1993).

A TABELA 2 mostra algumas características dos intermetálicos de interesse neste estudo.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INTERMETÁLICOS SELECIONADOS

Intermetálico	Estrutura cristal	Temperatura Crítica de ordenação (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Young (GPa)
<b>FeAl</b>	B2 (CCC)	1250	5,56	261
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	DO <sub>3</sub> (CCC)	540	6,72	141
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	B2	760	-	-

FONTE: CINCA; LIMA; GUILMANY (2013).

A capacidade que os intermetálico Fe-Al e Fe<sub>3</sub>Al possuem de formar fases de óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no contorno de grão e discordâncias próximo ao contorno de grão melhora a resistência a fratura, enquanto, reduz significativamente a taxa de difusão de átomos indesejados como o



hidrogênio e o oxigênio que são causas fundamentais da fragilidade a temperatura ambiente (GUILMANY et al., 2007 e KUPKA; STEPIEN; KULAK, 2011).

Estes intermetálicos possuem suficiente concentração de Alumínio para que a camada de Alumina seja estável, contínua e aderente sobre a superfície dos revestimentos estudados assegurando alta resistência à oxidação a alta temperatura, resistência à corrosão a quente, sulfidização a altas temperaturas e a ambientes corrosivos com cloretos e sulfuretos. A velocidade de corrosão é controlada pela difusão dos produtos da corrosão nos canais das camadas de óxido (GUILMANY et al., 2007 e CINCA et al., 2013).

Aluminetos de ferro possuem baixa densidade relativa quando comparado com o Fe convencional e ligas à base de Ni. De acordo com Deevi e Sikka (1996) as principais vantagens que podem ser obtidos a partir da utilização de intermetálicos de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e Fe-Al incluem as características como: (i) baixas densidades, na faixa de 5,4 a 7,7 g/cm<sup>3</sup>. A densidade é menor do que a de muitos aços inoxidáveis e, portanto, oferecem uma melhor relação resistência/massa; (ii) sua resistência ao  $\text{H}_2\text{S}$  e gases  $\text{SO}_2$  é muito melhor do que qualquer outra liga a base de ferro ou de níquel; (iii) alta resistividade elétrica que aumenta com a temperatura; (iv) boa resistência à corrosão em muitos ambientes aquosos. Devido a essas características, os aluminetos de ferro tem sido intensamente estudados, ao longo do tempo, com intenção de substituir o aço inoxidável e superligas de níquel em muitas aplicações em ambientes de alta temperatura e de meios corrosivos como proteção de pás e ventoinhas de turbinas de combustão para produção de energia, bandejas para tratamento térmico, válvulas e pistões automotivos e sistemas de exaustão automotivos (coletores), tubos radiantes de trocadores de calor e vasos para conversão catalítica, pois custam relativamente menos do que os aços inoxidáveis e possibilitam evitar o uso de elementos estratégicos como Ni e o Cr (HALFA, 2010, CINCA et al., 2013, BERNSTEIN, 1998, TUCKER JR, 1994, TOTEMEIER et al., 2010, SZCZUCKA-LASOTA et al., 2006, FIAMONCINI, 2008).

### 2.1.1 Produção de Aluminetos de Ferro

De acordo com Stoloff (1998) aluminetos de ferro têm sido preparados por uma variedade de métodos, incluindo, principalmente, fusão e fundição ou por processamento de pós. Os aluminetos podem ser fundidos por meio de uma variedade de técnicas, tais como fusão por indução ao ar (AIM), fusão por indução a vácuo (VIM), refusão por arco a vácuo

(VAR) e refusão por eletro escória (ESR). Todas estas rotas de processamento necessitam de temperaturas acima de 1500 °C.

No processo de fusão Exo-Melto calor liberado devido a reação altamente exotérmica entre o alumínio e o ferro é utilizado para fundir a carga de Fe e Al e produzir aluminetos FeAl e Fe<sub>3</sub>Al. As principais vantagens do processo Exo-Melt são a redução do tempo de fusão, minimização da oxidação de elementos de liga, facilita a fusão a vácuo (todos os elementos carregados no início) e elimina os problemas de segurança na fusão de aluminetos de ferro (DEEVI; SIKKA, 1997).

Existem técnicas de fabricação *in situ* de aluminetos de ferro que combinam pré-formas de aço, geralmente de baixo carbono, com a reação com alumínio fundido. Exemplos destas técnicas são Infiltração Reativa com Compressão ou *Reactive Squeeze Infiltration* relatada por Lapin (2004) na qual a microestrutura do material infiltrado é microscopicamente não homogênea, exibindo as fases Fe, Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub> e Al. No trabalho de Chatterjee et al. (2013) compósitos de alumínio reforçados com aluminetos de ferro foram preparados por agitação de alumínio fundido com um agitador de aço baixo carbono. Os intermetálicos Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> e Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> foram formados pela reação *in situ* entre o alumínio líquido e aço de baixo carbono do agitador.

A reação exotérmica entre o alumínio e o ferro pode ser utilizada também para desenvolver sinterização reativa (STOLOFF 1998). Um exemplo de sinterização reativa é a Síntese Auto-Propagante em Alta Temperatura. Esta técnica produz aluminetos de ferro a partir da reação de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com pó de alumínio (YANG et al., 2004). Outro exemplo de sinterização reativa para fabricar aluminetos de ferro se utiliza depósitos elementares de alumínio e ferro com adição de hidretos de magnésio e titânio como aditivos (KARCZEWSKI et al., 2010).

A produção de aluminetos de ferro por meio de processamento de pós apresenta também uma grande diversidade de técnicas de processamento. A obtenção direta de Fe<sub>3</sub>Al a partir da mistura de pós-elementares de ferro e alumínio seguido de sinterização apresenta problemas de dilatação e expansão, por este motivo as técnicas de prensagem a quente ou *Hot Pressing* (HP) e Prensagem Isostática à Quente ou *Hot Isostatic Pressing* (HIP) em atmosfera de argônio são utilizadas. (KANG et al., 2005).

As técnicas que combinam compactação dos pós com utilização conjugada de aquecimento por diferentes métodos têm sido extensivamente utilizados na produção de

aluminetos de ferro. Uma destas técnicas é a Sinterização com aquecimento Indutivo Assistida por Pressão ou *Pressure-assisted induction sintering* (PAIS). De acordo com Siemiaszko et al. (2013), a produção de aluminetos FeAl densos e com microestrutura homogênea foi rapidamente obtida com temperaturas acima de 900°C por esta técnica de processamento.

A utilização de sinterização rápida pela técnica de sinterização por plasma ou *spark plasma sintering* (SPS) tem sido aplicada na produção de aluminetos de ferro a partir de pós nanométricos com melhores propriedades mecânicas e com tamanho de grão refinado (ARCHANA et al., 2014).

Técnicas recentes de fabricação de aluminetos de ferro incluem processos de Manufatura Aditiva também conhecida como impressão 3D, Shen et al. (2015) relatou a fabricação do alumineto Fe<sub>3</sub>Al in situ com utilização de soldagem *wire-arc additive manufacturing* (WAAM).

Na produção de pós de alumineto de ferro uma técnica bem difundida é a *Mechanical alloy* (MA). Jartych et al. (1998) sintetizou Fe-30at%Al, Fe-40at%Al e Fe-50at%Al com partículas nanométricas por MA utilizando um moinho de bolas de baixa energia. Kumar et al. (2006) sintetizaram alumineto de ferro a partir de pós de Fe e Al em moinho de alta energia do tipo planetário e obtiveram pós com forma esférica.

### 2.1.2 Propriedades mecânicas dos aluminetos de Ferro

Os intermetálicos de FeAl incluindo o Fe<sub>3</sub>Al, tem aplicação limitada devido à fragilidade a temperatura ambiente. Esta limitação pode ser melhorada aumentando a força de ligação entre os grãos, reduzindo a quantidade de óxido ou reduzindo o tamanho de grão (STOLOFF, LIU, 1994; SZCZUCKA-LASOTA et al., 2006). Estas propriedades mecânicas podem ser melhoradas de forma mais eficiente, controlando a microestrutura e adicionando adequados elementos de liga especialmente C, Cr, Ti, V. Portanto, é de interesse crescente estudar oxidação a alta temperatura das novas ligas de Fe<sub>3</sub>Al desenvolvidas. A propriedade de resistência a oxidação é um fator importante para a utilização com sucesso destes materiais. (HALFA, H., 2010; ZACHMAN, M. et al., 2005).

Stoloff e Liu (1994) estudaram o efeito sobre o comportamento a fratura frágil do Alumineto  $\text{Fe}_3\text{Al}$  com e sem elementos de liga em ambiente gasoso e líquido e a TABELA 3 mostra os dados obtidos.

TABELA 3 - EFEITO DA ESTRUTURA DO CRISTAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO Fe-28at%Al e 28At%Al-5at%Cr

Liga(%m)	Tratamento Térmico <sup>(a)</sup>	Estrutura do cristal	Alongamento %	Tensão MPa	
				0,2% deformação	Tensão Máxima
Fe-28 Al	800 °C/1 h/AC <sup>b</sup>	B2	3,90	366	600
Fe-28 Al	800 °C/1 h/AC + 500 °C/96 h/AC	DO <sub>3</sub>	2,40	326	456
Fe-28 Al-5 Cr	800 °C/1 h/AC	B2	7,04	233	558
Fe-28 Al-5 Cr	800 °C/1 h/AC + 500 °C/96 h/AC	DO <sub>3</sub>	4,6	265	423

FONTE: Adaptada de STOLOFF, LIU (1994).

LEGENDA: <sup>(a)</sup> Todos os testes de tensão foram realizados a taxa de  $6,7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

<sup>(b)</sup> AC = resfriados a ar.

Intermetálicos de alumínio do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  apresentam valores de resistência máxima à tensões maiores quando estão na estrutura B2 do que na estrutura DO<sub>3</sub> e podem apresentar maior alongamento se adicionado cromo na liga.

A TABELA 4 apresenta os valores de dureza, para os diferentes tipos de intermetálicos, os quais variam de acordo com a porcentagem de alumínio no composto.

TABELA 4 - VALORES DE MICRODUREZA DOS DIFERENTES ALUMINETOS DE FERRO

Fase	% at Al	Dureza Vickers(HV)
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	13,9	250 a 350
<b>FeAl</b>	32,6	400 a 520
<b>FeAl<sub>2</sub></b>	49,1	1000 a 1050
<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></b>	55,0	1000 a 1100
<b>FeAl<sub>3</sub></b>	59,0	820 a 980
<b>Fe<sub>2</sub>Al<sub>7</sub></b>	63,0	650 a 680

FONTE: LISON (1998) citado por CAPRA (2005).

Os valores de dureza aumentam com o aumento do percentual de alumínio até a proporção de 55% e tendem a diminuir em concentrações maiores. Os intermetálicos próximos a composição estequiométrica como o  $\text{FeAl}_2$  e o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  apresentam alta fragilidade que pode ser melhorada com tratamento térmico (DORFMAN, 2002b).

Obter uma combinação de resistência à fluência a alta temperatura e ductilidade a baixa temperatura é um desafio para os pesquisadores. Aluminetos de ferro baseados em  $\text{FeAl}$  são mais difíceis de considerar para aplicações estruturais (quando comparado com as ligas à base de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ), em virtude do seu comportamento mais frágil, que resulta do maior teor de alumínio, o que é uma vantagem pois o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  é mais facilmente obtido. O desenvolvimento de intermetálicos com base em  $\text{Fe}_3\text{Al}$  é uma área importante de investigação (VEDULA, 2000).

Adição de carbono ao  $\text{Fe}_3\text{Al}$  contribui no aumento da resistência mecânica a alta temperatura e redução da fragilidade ao hidrogênio (RAO et al., 2004). A adição de carbono proporciona ainda melhoria na resistência ao desgaste (ZHU et al., 2002; YANG et al., 2005; KIMURA et al., 2010). Os benefícios fornecidos pela introdução de carbono são devidos a formação do carboneto  $\text{Fe}_{4-y}\text{Al}_y\text{C}_x$  onde  $0.8 < y < 1.2$  e  $0 < x < 1$  conhecido como fase  $\kappa$  (BALIGIDAD et al., 1997, BORGES; ESPINOSA; SCHÖN, 2014, RAO et al., 2004, SCHNEIDER et al., 2005a) qual apresenta estrutura cristalina similar a da Perovskita cúbica (ANDRYUSHCHENKO et al. 1985; CONNÉTABLEE; MAUGIS, 2008). Neste estudo a fase  $\kappa$  será representada pela estequiometria  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$ .

### 2.1.3 Propriedades químicas do alumineto de Ferro - Resistência a Corrosão a Altas Temperaturas e Sulfidização

Em materiais sujeitos a temperaturas entre 800°C e 900°C em ambiente contendo Enxofre (S) pode ocorrer um fenômeno chamado sulfidização. Isto porque a formação de uma camada de sulfeto é termodinamicamente mais favorável nestas condições do que a formação de óxido. Como a camada de sulfeto raramente é protetora ocorre uma forte degradação do material (LEE; LIU, 1999, OLIVEIRA, 2013).

Alguns métodos podem ser utilizados para aumentar a resistência a corrosão dos metais como: (i) inibidores de corrosão - utilizados principalmente quando o meio é a água, através da utilização de compostos químicos que promovem polarização anódica ou catódica,

ou são formadoras de películas que aumentam a resistência de contato das áreas anódicas e catódicas; (ii) modificação do meio corrosivo - através de desaeração que consiste na retirada do oxigênio do meio favorecendo a polarização catódica ou controle do pH fornecendo uma passivação; (iii) aplicação de revestimentos - que constituem numa barreira através de um filme fino entre o metal e o meio corrosivo.

O comportamento à corrosão a altas temperaturas dos aluminetos de ferro do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  tem sido verificado em pesquisas recentes e demonstram que o desempenho dessas camadas em atmosfera reduzida excede a outros tipos de materiais usados (KAI et al., 1997; BANOVIC; DUPONT; MARDER, 1998; LANG, et al., 2004; SZCUCKA-LASOTA et al., 2006; LUER et al. , 2007; VOGEL et.al., 2010; JANDA, 2015).

A cinética da corrosão de ligas binária de Fe-18Al ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) obedece dois estágios na regra da taxa parabólica, consistindo em um estágio inicial transiente correspondente a formação de pequenos cristais de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e um estágio estável correspondendo a formação de escamas de FeS,  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A duração do estágio inicial diminui com o aumento da temperatura e a formação de FeS é responsável pela rápida taxa de corrosão em ligas binárias (KAI et al., 1997).

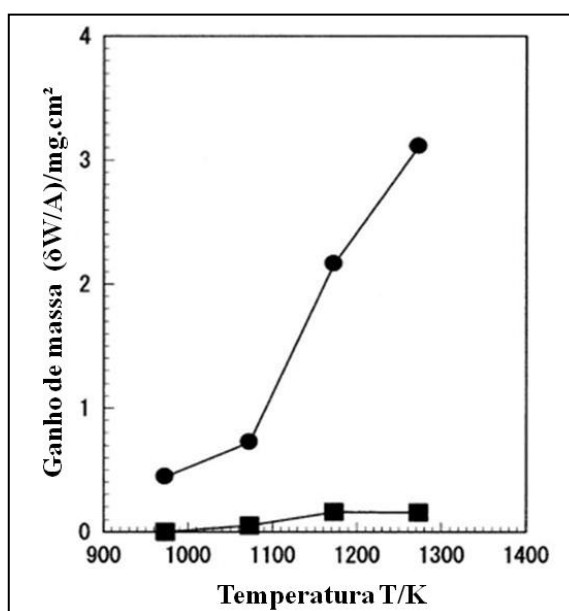
As fases do sistema Fe-S também estão presentes na camada e a formação dessas fases é possível, quando a pressão parcial dos elementos reativos na mistura do gás for alterada durante o processo de corrosão. As mudanças observadas na pressão parcial e a diferença entre as análises termodinâmicas e de fase de produtos de corrosão são causadas, em primeiro lugar, pelo crescimento dos produtos da corrosão em revestimentos pulverizados termicamente durante o teste de corrosão e, por outro lado, pelas reações químicas entre os produtos de corrosão e ambientes agressivos. O mecanismo proposto para o processo de corrosão leva em consideração a composição química do revestimento e a composição da fase do produto da corrosão. Para resumir, o mecanismo proposto de corrosão de revestimentos intermetálicos em ambientes agressivos abrange duas faixas: a primeira - a lei da velocidade linear de produtos iniciais de corrosão e a seguinte-estável, baixa taxa cúbica das camadas de proteção. A fase inicial incluiu: 1- formação de cloretos gasosos e solução. 2-crescimento lento das camadas de alumina. 3-4 reação química de gases e a formação de sulfuretos e camadas de óxido protetoras (estrutura lamelar com óxido de alumina e óxidos de ferro). O mecanismo apresentado explica a diferença entre análise termodinâmica e da fase de produtos de corrosão, que mostra a complexidade do processo de corrosão e das reações químicas entre

os produtos de corrosão e ambientes agressivos, assim como a formação e a penetração das fases fundidas e dos gases (SZCZUCKA-LASOTA et al., 2006).

Kai et al. (1997) estudaram o comportamento a corrosão de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  em 3 ligas do tipo Fe-18Al-5M, onde M foi variada entre Cr, Mn ou Mo em temperaturas entre 700-900°C em atmosfera com  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  e mostrou que o Mo é mais efetivo a temperaturas abaixo de 800°C e a temperatura de 900°C o Cr mostrou maior resistência. A cinética da corrosão seguiu a regra da taxa parabólica em todos os casos apesar da temperatura e da composição da liga. A taxa constante parabólica reduziu com a redução da temperatura, e com o acréscimo de elementos de liga.

Lang et al. (2004) compararam a resistência a corrosão de duas ligas sendo Fe-40% massa Al ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ) e Fe20Cr-11Al (em %at) em temperaturas até 1273K (1000°C) e mostraram que o filme de alumina reprime a reação do alumínio com o Enxofre. Por isso o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  não sofreu sulfidização. A FIGURA 5 mostra um gráfico com os dados obtidos (LANG, et al., 2004).

FIGURA 5 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO GANHO DE MASSA POR UNIDADE DE ÁREA SUPERFICIAL DO FE40AL FOLHA



FONTE: Adaptada de LANG, et al., (2004).

LEGENDA: (■) Fe-20Cr-11Al folha  
(●) na mistura com 0,052%vol%-h<sub>2</sub> para 57,6ks

Pelo gráfico da FIGURA 5, o Fe-20Cr-11Al não teve ganho de massa e portanto não apresentou sulfidização até 973K (700°C) quando uma fina camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formou na superfície enquanto que a liga de Fe-20Cr-11Al, na mistura de 0,052%, a 973K (700°C) já mostra uma alteração na massa demonstrando ter sofrido uma severa sulfidização.

O comportamento a sulfidização de revestimentos de aspersão térmica  $\text{Fe}_3\text{Al}$  em pó, processadas utilizando o Processo de Alta Velocidade com combustível de oxigênio (HVOF) e um processo de Plasma *Spray* de ar (APS), também foi estudado em Ar-3,5% de  $\text{H}_2$ -0,1% de sulfureto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a 600°C para 500 h por Luer et al (2007) . O revestimento exibiu uma excelente resistência a corrosão nesta condição, o que correlaciona com o relatado na literatura em ligas  $\text{Fe}_3\text{Al}$  forjado. O enxofre atacou regiões nos limites na interface substrato-revestimento devido a penetração através dos poros entre as lamelas. A composição do pó processado por HVOF não degradou significativamente e produziu revestimentos com baixa porosidade, baixo teor de óxido e elevada resistência à penetração de enxofre mostrando alta resistência a sulfidização. Em contraste, o processamento por APS causou degradação do pó criando uma quantidade significativa de regiões de liga empobrecidas, alto teor de óxido e alta porosidade. Como resultado, o enxofre ataca estas regiões empobrecidas de liga dentro dos "Respingos" e permeia através das fronteiras porosas entre as lamelase também entre a interface revestimento-substrato.

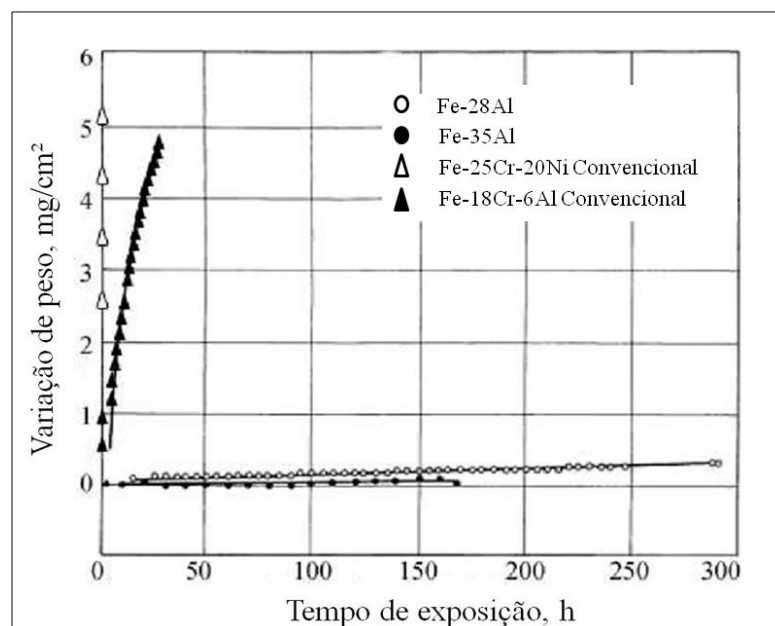
Revestimentos de Aluminetos de Ferro, principalmente o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  aplicados por Aspersão Térmica em materiais estruturais menos resistentes à oxidação apresentam uma possibilidade para ampliar a vida útil desses materiais. Processos de aspersão térmica por *Flame Spray (FS)*, plasma (APS) e de alta velocidade de oxi-combustível (HVOF) representam um meio eficaz em termos de custos da aplicação destes intermetálicos como revestimentos. No entanto, o método de processamento afeta a resposta à corrosão. A degradação de partículas e a porosidade aberta são dois fatores importantes que afetam a resistência à corrosão. Escolher o processo mais adequado e controlar os parâmetros desses processos pode representar uma redução significativa na degradação das partículas e da porosidade. Velocidades mais altas das partículas apresentam menor porosidade e temperaturas de tochas menores degradam menos os materiais (TUCKER JR, 1994; LUER et al., 2007; TOTEMEIER et al., 2010).

Um estudo de Liu; Stiegler; Froes (1997) compara o comportamento de corrosão em ambiente surfactante durante diferentes tempos de exposição de alguns aluminetos de ferro



com ligas convencionais de FeCrNi demonstrando o melhor desempenho dos aluminetos nestas condições. O resultado está mostrado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE ALUMINETOS DE FERRO COM AQUELE DE LIGAS BASE FERRO CONVENCIONAIS Fe-18Cr-6Al (MATERIAL REVESTIDO) E Fe-25Cr-20Ni



FONTE: Adaptada de LIU;STIEGLER; FROES (1997).

NOTA: Todos os materiais foram expostos a um ambiente surfactante severo a 800°C

Pelo gráfico da FIGURA 6 verifica-se que os intermetálicos Fe-28Al e Fe-35Al não apresentaram ganho significativo de massa em ambiente surfactante severo a 800°C, mesmo quando expostos durante 150 horas.

## 2.2 ALUMÍNIO

O alumínio possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) que é estável desde temperaturas de -269°C até acima do ponto de fusão, próximo a 660°C. O ponto de ebulição é 2060°C. As propriedades do alumínio dependem da pureza (uma vez que existe alumínio comercial com diferentes níveis de pureza). Para propósitos especiais, é possível se obter alumínio de elevada pureza.

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma densidade relativamente baixa (2,7 g/cm<sup>3</sup>) quando comparado com a densidade do aço (7,9 g/cm<sup>3</sup>), alta reflexibilidade, condutividade térmica e elétrica elevada (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A estrutura cristalina garante ao alumínio uma alta ductilidade até mesmo em temperaturas reduzidas. A resistência mecânica do alumínio aumenta através da deformação plástica a frio e na formação de ligas, porém, **ambos os mecanismos reduzem a resistência a corrosão**, uma importante propriedade que o alumínio possui (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A superfície do pó de alumínio é higroscópica e reage com a umidade para formar Al(OH)<sub>3</sub> por hidratação do óxido da corrosão do alumínio metálico, especialmente em pós finos. Uma umidade relativa mínima de 60% é necessária para a hidratação promovida por exposição prolongada à umidade e temperatura. A presença de manganês e cromo pode reduzir acentuadamente a formação de Al (OH)<sub>3</sub> em pós-liga (ÜNAL et al., 1998).

A desidratação do hidróxido de alumínio ocorre em duas etapas de acordo com o seguinte mecanismo:



Ambas as reações, (1) e (2), prosseguem na região de difusão, a primeira até 253°C e a segunda até 427°C, e os valores de energia de ativação correspondente são 15,7 e 0,2 kJ/mol, respectivamente. As taxas destas reações tornam-se limitadas pelo valor da taxa de transformação cristaloquímica que ocorre com energia de ativação de 116,9 e 91,9 kJ/mol, respectivamente (ZIVKOVI, DOBOVISEK, 1976).

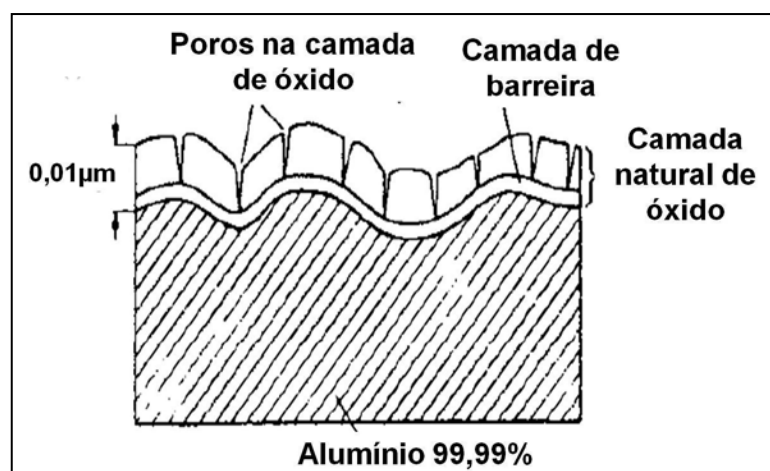
Pós de alumínio e de suas ligas são produzidos, quase que exclusivamente, pelo processo de atomização. Em alguns casos, utilizando como gás de atomização, ar comprimido e em casos especiais, com gases inertes (hélio, nitrogênio e argônio).

### 2.2.1 Propriedades químicas do Alumínio - Resistência a Corrosão

A superfície do alumínio possui uma elevada afinidade com o oxigênio, logo o metal tem a capacidade, quando expostos a atmosfera com oxigênio, de formar uma camada fina,

aderente e protetora de óxido de uma fase estável de  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina), fato este que identifica basicamente sua estabilidade química o que o torna um dos materiais mais utilizados para proteção contra a corrosão em diversos meios. A FIGURA 7 mostra um desenho esquemático da camada de óxido formada na superfície do alumínio de alta pureza (BERNSTEIN,1998; SVERDLIN, 2003, RODRIGUEZ, 2003).

FIGURA 7- CAMADA DE ÓXIDO NATURAL SOBRE O ALUMÍNIO DE ALTA PUREZA



FONTE: SVERDLIN ( 2003)

As condições de formação ou processamento do alumínio determinam qual óxido, ou hidróxido será formado.

Entre as linhas de pesquisas direcionadas para minimizar os problemas da corrosão, muitos tratam principalmente de relacionar como os revestimentos de alumínio, depositados por aspersão térmica, em diferentes condições de deposição, utilização de diferentes ligas, ou composições do material comportam-se, frente ao processo corrosivo.

Os revestimentos de Al depositados por aspersão térmica são aplicados tipicamente para a proteção contra a corrosão, pois este confere à superfície do aço, predominantemente proteção por barreira, impedindo o contato do aço com o meio corrosivo. Também pode oferecer proteção catódica em condições em que seu potencial de corrosão seja mais ativo (mais negativo) que o aço ou proteção anódica, quando ocorre exposição do substrato de aço. Nestes revestimentos é a atividade eletroquímica que determina a resistência à proteção seja pela proteção catódica do aço exposto, bem como pela obstrução dos defeitos através dos produtos de corrosão e pelos depósitos calcários (efeito anódico). Pode também os metais

como alumínio, corroer-se promovendo a dissolução contínua, acarretando em perda de massa do metal. Diz-se que neste caso o metal encontra-se ativo (RODRIGUEZ, 2003).

Revestimento resistente à corrosão a quente também inclui a alumina como camada protetora, mas em adição, geralmente, contêm teores elevados de cromo para melhorar a resistência à ação do enxofre. Estudos têm mostrado que o alumínio pode fornecer proteção por um longo prazo (mais de 20 anos), tanto em ambientes marinhos como em industriais. Revestimentos de alumínio pulverizado proporcionam excelente resistência a oxidação e proteção catódica contra a corrosão em atmosferas industriais, gases quentes e produtos de condensação de temperaturas de até 550°C. Para temperaturas de serviço na faixa de 550°C a 900°C, revestimentos de liga de alumínio ou de alumínio aspergido de 150 a 200 µm de espessura têm provado ser eficaz. Nessas temperaturas, o alumínio pulverizado difunde-se para a superfície do aço. É sabido desde a década de 1940 que a resistência a sulfidização de ligas de aço podem ser notadamente melhoradas com a adição de alumínio. Revestimentos de proteção, para temperaturas de 900°C a 1000°C, de alumínio pulverizado com camada de 100µm tem-se mostrado ser um sistema eficaz que é altamente resistente ao ataque de gás sulfuroso (UNGER, 2003; LANG et al., 2004).

Em revestimentos de alumínio depositados por FS sobre aço STS 304 em diferentes espessuras de camada foram avaliadas por experimentos eletroquímico em água do mar por Han et al. (2009) que verificaram que é possível proteger o metal base contra a corrosão. Esta proteção se dá devido às características do anodo de sacrifício da camada depositada que formam microcélulas. O metal base opera como cátodo eletroquímico de alto potencial e a camada de alumínio depositada opera como anodo de baixo potencial. Medidas de potencial eletroquímico foram feitas durante um período de 86.400s em temperatura ambiente e concluíram que quanto maior a espessura melhor será a proteção contra a corrosão (HAN et al., 2004).

Outro fator importante na obtenção de propriedades melhoradas para resistência a corrosão é o tipo e o tamanho das partículas para aspersão. Partículas nanométricas podem apresentar as propriedades do material potencializadas, mas possuem um maior custo de produção e tem limitações de processos de aplicação por terem uma maior possibilidade de entupimento do injetor.

## 2.3 PÓS PARA ASPERSÃO TÉRMICA

A estrutura e as propriedades físicas dos revestimentos, especialmente as mecânicas, produzidos por FSp, são fortemente influenciadas por alguns parâmetros do processo de aspersão. Simultaneamente com os parâmetros de aplicação, características como a morfologia da matéria prima, a distribuição granulométrica e o tamanho médio dos pós, desempenham um papel importante na construção do revestimento (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

A distribuição granulométrica e a morfologia estão relacionadas com a rota de fabricação. Pós com uma composição química e distribuição de tamanhos idênticos de diferentes fornecedores pode apresentar morfologia variada devido à rota de fabricação do pó. A forma do pó varia desde esférica a irregular ou em blocos. Formais irregulares, geralmente apresentam dimensões variadas em diferentes direções podendo ter a forma parecida com agulhas ou lamínas, enquanto as formas em bloco possuem as suas dimensões em valores próximos com forma angular. Além disso, as partículas em bloco são sempre densas enquanto as esféricas podem ser densas ou porosas com uma ampla gama de conteúdo (PAWLOWSKI, 2008b). Além do efeito da forma da partícula, o comportamento aerodinâmico dado pela variação de massa específica (devido à variedade de conteúdo) resulta em diferenças de condutividade térmica e difusibilidade conferindo a partícula diferentes tratamentos térmicos durante o voo (FAUCHAIS et al., 2010).

A morfologia da partícula é também um parâmetro chave para o comportamento da partícula na penetração do jato onde pode ocorrer aglomeração, desaglomeração ou até mesmo calcinação durante o trajeto. A fluidez do pó (capacidade de fluir através do alimentador de pó e do sistema de injeção) é de grande importância para todos os processos de AT. Baixa fluidez acarreta em flutuações na taxa de alimentação de pó o que resulta em uma estrutura de camada não homogênea (FAUCHAIS et al., 2010). O fluxo do pó (taxa de alimentação) depende diretamente da massa específica e é mais elevado para partículas esféricas densas.

A homogeneidade da composição da partícula é outro parâmetro de grande importância para o comportamento do revestimento, especialmente em altas temperaturas. Por exemplo, Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria (8% massa) obtidas por fusão e moagem não apresenta transformação da fase tetragonal até cerca de 1300°C, enquanto que os

preparados pelo processo sol-gel podem ser aquecidos até 1400°C antes que aconteça transformação. Isto é devido a distribuição mais homogênea da Itria na rede da Zircônia obtida pelo processo sol-gel. Camadas complexas como as de quasicristais ou de Mulita também apresentam uma estreita relação entre rota de fabricação do pó, a estrutura de fases e as propriedades da camada (FAUCHAIS et al., 2010).

O nível de oxidação das partículas durante o processo de fabricação é também um problema a ser considerado, porque, obviamente, o teor de óxido das partículas aspergidas afeta o nível de oxidação do revestimento. (FAUCHAIS et al., 2010).

### 2.3.1 Pós Convencionais

Dois tipos de injeções são utilizados no processo de aspersão chama a pó. Axial ou radial, dependendo do modelo da pistola de pulverização. Em ambos os tipos as partículas são alimentadas por um gás de transporte até o injetor. Consequentemente elas colidem entre si e na parede do injetor. A velocidade de saída das partículas no injetor,  $V_p$ , depende da taxa de fluxo do gás de transporte e do diâmetro interno de saída do injetor, para dado tamanho da partícula. Isto significa que a dinâmica da partícula no momento da alimentação pelo fluxo de gás,  $m_p \times v_p$ , varia com o cubo da razão do diâmetro das partículas. Para distribuição de partículas entre 22 e 44  $\mu\text{m}$ , o cubo é 8  $((44/22)^3)$ , enquanto que para tamanhos entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  o cubo do diâmetro torna-se 1000. Assim, quanto maior for a distribuição de tamanho das partículas, maior a variação da dinâmica da partícula na saída do injetor, portanto, uma maior variação da trajetória e da velocidade no momento do impacto, o que implica, consequentemente, em variação da energia de impacto da partícula no substrato afetando a temperatura do revestimento no momento da aplicação (FAUCHAIS et al., 2010).

Além do diâmetro, a massa da partícula (que depende da massa específica do material e da morfologia das partículas, em especial, da porosidade) afeta a velocidade e trajetória das partículas. Isto significa que o fluxo do gás de transporte deve ser ajustado para cada condição de alimentação da partícula. O fluxo do gás de transporte deve ser aumentado quando o tamanho de partícula diminui, mas diâmetros médios de partículas abaixo de 5-10  $\mu\text{m}$  o fluxo de gás pode ser interrompido por entupimento do injetor de partículas. Outro fator importante na dinâmica da partícula durante o voo é a forma da partícula. Partículas com forma angular,

em aço inoxidável e bronze viajam significativamente mais rápido (aprox.  $80\text{ms}^{-1}$ ) do que as partículas esféricas (FAUCHAIS et al., 2010).

Exceto em pulverização a frio, *Cold Spraying*, partículas reagem com a atmosfera circundante, especialmente com o ar. Essas reações são controladas por difusão ou por convecção.

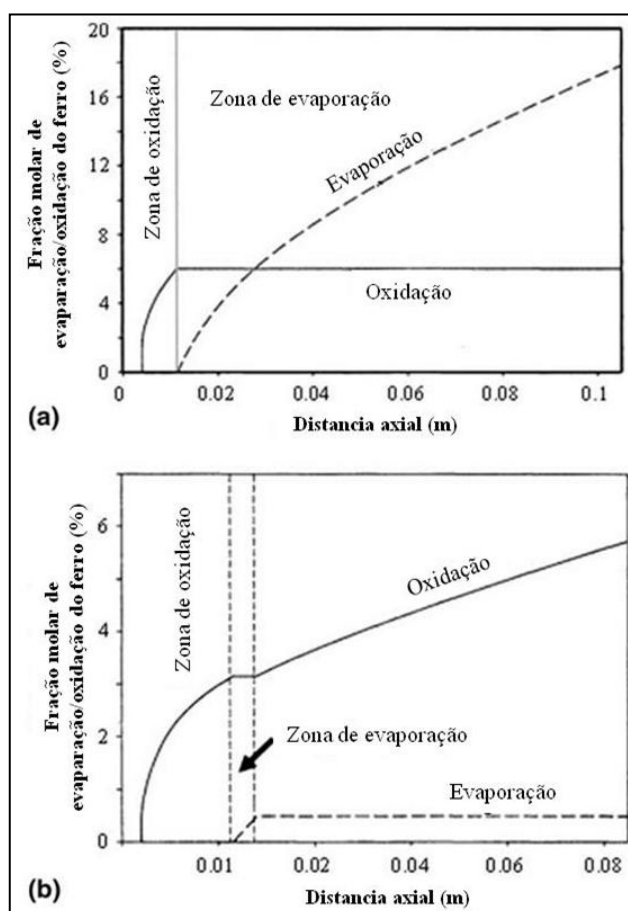
A reatividade da partícula por difusão ocorre quando a pressão dos gases reativos do fluxo em torno da partícula atinge um valor específico, chamado de pressão crítica. Isto ocorre quando o fluxo de gases reativos para a superfície da partícula fundida excede o fluxo de vapor da matéria-prima e como consequência ocorre formação de óxido, carboneto ou nitreto que pode chegar até o revestimento, dependendo da natureza dos gases reativos, da tocha, da superfície e da forma da gota. De acordo com Arrhenius, a cinética da reação aumenta drasticamente com a temperatura (cerca de uma ordem de magnitude para aumento de temperatura de  $100\text{-}200^\circ\text{C}$ ). Assim, por exemplo, a oxidação é maior em partículas aspergidas por plasma, onde as partículas são freqüentemente fundidas, do que em aspersão por HVOF, onde as partículas ficam em temperaturas mais baixas (abaixo da temperatura de fusão) e a velocidades das partículas é elevada (acima de  $500\text{ ms}^{-1}$ ) (FAUCHAIS et al., 2010).

A reatividade da partícula por convecção ocorre quando a diferença de velocidade entre a partícula fundida durante o "vôo" e a velocidade dos gases quentes circundantes promove um movimento de convecção nas partículas. Este fenômeno pode aumentar drasticamente a taxa de reatividade (até 5X) quando comparado com a difusão pura (FAUCHAIS et al., 2010).

Enquanto as partículas não estão fundidas, nos primeiros milímetros do movimento convectivo da partícula induzida pelo fluxo de gás, as reações não são possíveis. Avançando no fluxo, a velocidade do fluxo de gás diminui e os movimentos de convecção param. Assim, no início e no final da trajetória das partículas fundidas, as reações químicas são controladas pela difusão, enquanto que as reações no meio da trajetória são controladas por reações convectivas que podem ocorrer no plasma, HVOF e FS (FAUCHAIS et al., 2010).

Para a difusão pura ocorrem dois fenômenos, a evaporação e oxidação do vapor e a oxidação da partícula. A FIGURA 8 apresenta a fração molar de partículas, de aço carbono, atomizadas em um jato de plasma para dois tamanhos diferentes de partículas ( $40\text{ }\mu\text{m}$  e  $80\text{ }\mu\text{m}$ ), aspergidas com a mesma velocidade ( $10\text{ ms}^{-1}$ ).

FIGURA 8 - FRAÇÃO MOLAR DA EVAPORAÇÃO E OXIDAÇÃO DO FERRO AO LONGO DA TRAJETÓRIA DA PARTÍCULA



FONTE: VARDELLE, et al., (1996)

LEGENDA: (a) tamanho de partícula inicial de 40 µm, velocidade de aspersão de 10 m.s-1.  
(b) tamanho de partícula inicial de 80 µm, velocidade de injeção 10 m.s-1.

A trajetória da partícula de 40 µm é ótima, a partícula de 80 µm vai atravessar o jato mais cedo assim será menos aquecida. Isto resulta em uma evaporação bem menor com forte oxidação enquanto ocorre o oposto para partículas com diâmetro menor (VARDELE et al., 1996).

### 2.3.1.1 Fabricação de pós convencionais

Dependendo do processo de produção, as partículas apresentam características diferentes na forma, tamanho, densidade específica, pureza, etc. Isto tem uma influência



significativa nas propriedades do revestimento aspergido. Conseqüentemente, torna-se importante o conhecimento das características do pó, a fim de controlar melhor o comportamento das partículas durante o voo e no impacto contra a superfície do substrato. Diferentes características de pós são obtidas a partir da variedade de processos de fabricação de pós disponíveis (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

Dentre as rotas de fabricação de pós para AT podemos destacar os pós obtidos por processo de atomização (*Atomized Powders-AP*), fusão e fratura (*Fused and Crushed Powders-FC*), sinterização e moagem (*Milled and Sintered Powders-MS*), moagem mecânica (*Mechanical Milled Powders-MM*), liga mecânica (*Mechanical Alloy -MA*), Pulverização e secagem (*Spray-Drying-SD*), sol-gel e esferoidização de partículas por plasma (FAUCHAIS et al., 2010).

A atomização de pós (AP) é uma rota comum para manufatura de pós de metal elígas. Neste processo um fluxo de metal fundido é atomizado em gotículas que são rapidamente solidificados antes de seu impacto sobre a câmara de produção ou a sua aglomeração/coalescência (FAUCHAIS et al., 2010).

O processo de Fusão e Fratura (FC) é uma técnica dedicada a produção de pós a partir de materiais frágeis. Os diferentes componentes do pó (p.e., zircônia e Itria) são misturados e fundidos em fornos especiais e após o resfriamento o bloco é triturado em moinho de martelo, de mandíbula ou britador (DUNKLEY, 1998).

O processo de moagem e sinterização de pós (MS) gera pequenas partículas (muitas vezes com diâmetro médio inferior a 5  $\mu\text{m}$ ) que não apresenta tamanho adequado para AT e por isso, são compactadas, sinterizadas e em seguida fraturadas no tamanho adequado para AT resultando em partículas tipo bloco e angular, mais ou menos porosas. Muitos carbeto metálicos e ligas são produzidos por essa rota.

O processo de moagem mecânica (MM) é usado para a fabricação de pós a partir de materiais frágeis como cerâmicas, *cerments* e intermetálicos. O método mais comum para desagregar ou reduzir tamanho de partícula é a moagem em moinho de bolas. O refinamento da partícula é obtido pela ação do impacto das bolas sobre o material e pela abrasão causada pelo movimento das esferas sobre as partículas e parede do tambor. Este processo permite obter partículas de tamanho médio tão baixa quanto 1  $\mu\text{m}$ . Quando o material moído é dúctil o resultado são partículas em forma de placas (*flakes*).

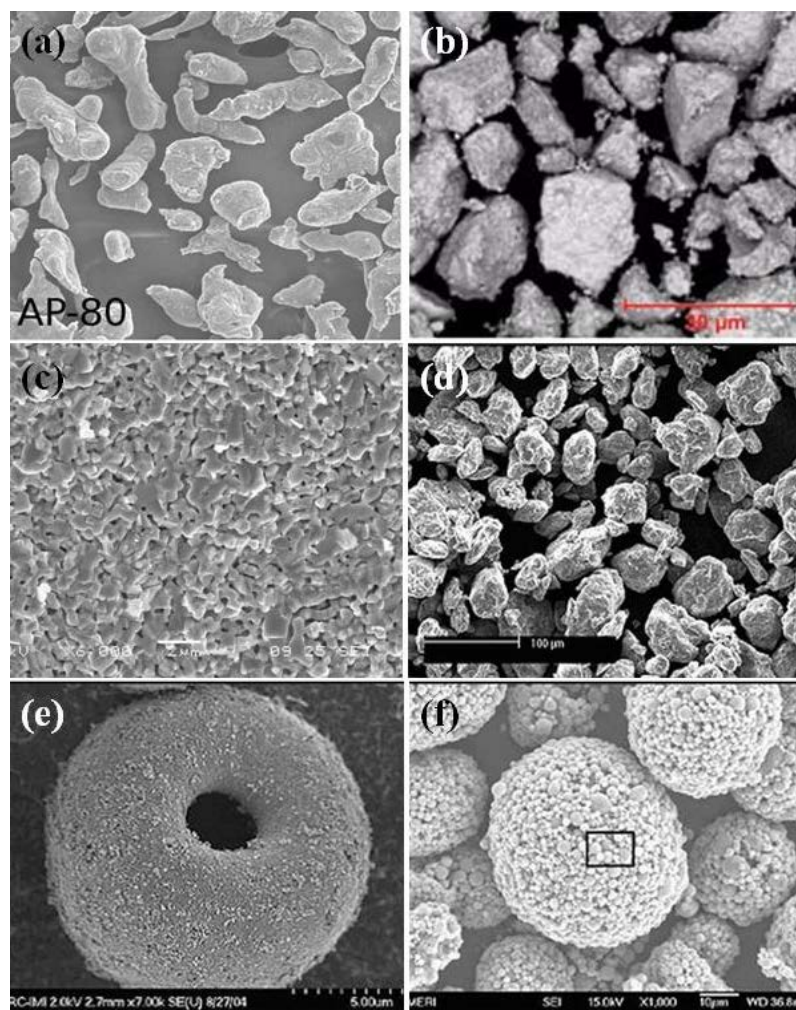
Liga mecânica (MA) é uma técnica de transformação do pó no estado sólido, que envolve repetidas soldagem, fratura e re-soldagem de partículas em moinho de bolas de alta energia. As matérias primas normalmente empregadas para MA são pós comerciais que possuem tamanho de partículas na faixa de 1 a 200  $\mu\text{m}$ . Entretanto, o tamanho da partícula não é um parâmetro crítico porque diminui exponencialmente com o tempo e atinge valores da ordem de pouco micrômetros ou nanomicros. As matérias primas são normalmente metais puros, ligas metálicas, pós pré-ligados, fases intermetálicas, óxidos e carbetos (TAKIMI, 2004).

Na maioria dos processos utilizados para fabricação de pó, a distribuição de tamanho médio de partículas, geralmente não é adequada para aplicação por AT. As partículas de materiais cerâmicos que sofrem moagem ou britagem normalmente são muito finas (inferior a  $5\mu\text{m}$ ) o que torna difícil a utilização em AT sem aglomerá-las. Assim, a técnica de secagem por pulverização (*SD*) é um dos mais versáteis métodos de fabricação de pós para utilizar em AT a partir de partículas de pequeno diâmetro. Neste processo, pós aglomerados são produzidos a partir de uma suspensão (frequentemente a base de água) formando uma lama. A transferência de calor e massa que ocorre durante a secagem combinada com a presença de vários componentes da lama resulta em grânulos secos. Este grânulo tem uma diversidade grande de formas como: esferas sólidas uniformes, esferas alongadas, forma de panquecas, forma de anel, grânulos ocos, etc.

Por fim, o método Sol-Gel é utilizado para produzir pós cerâmicos, principalmente, os de óxidos (alumina, zircônia estabilizada, etc.) com área superficial elevada, o que permite sinterização com densificação quase completa a temperaturas mais baixas do que são normalmente necessárias para partículas produzidas por técnicas convencionais (FAUCHAIS et al., 2010).

A FIGURA 9 mostra a morfologia das partículas pelos diferentes processos de fabricação.

FIGURA 9 - MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE PRODUÇÃO



FONTE: (a) SKMP (2016); (b) OERLICON METCO (2016); (c) JAY (2016); (d) FRANCHAIS et al. (2010); (e) LIMA E MARPLE (2007) E (f) BAKSH (2008).

LEGENDA: (a) partículas de alumínio por atomização;  
 (b) partículas WC/WC12Co pelo processo de fusão e fratura;  
 (c) nióbio moído e sinterizado em atmosfera inerte a 1100°C;  
 (d) liga de alumínio pelo processo de MA;  
 (e) aglomerado de partículas nanométrica de titânio pelo processo de *spray-drying*; e  
 (f) aglomerado de Al-Si por *spray drying*.

### 2.3.2 Pós Nanométricos

Desde 1985 muitos desenvolvimentos tem sido feitos contendo grão em faixa nanométrica. Esses materiais possuem propriedades física, magnética, eletrônica e mecânica muito diferente daqueles materiais em tamanhos convencionais que ficam entre 10 µm e 300 µm. Embora, haja considerável progresso no desenvolvimento destes materiais, a

transferência entre a ciência básica e a aplicação tecnológica tem sido lenta (MEYER; CHAWLA, 2009).

A nanotecnologia, geralmente, está relacionada com um intervalo situado entre 1 e 100 nm, em pelo menos uma dimensão estrutural. Por outro lado, esta também se relaciona ao aparecimento de novas e diferenciadas propriedades devido ao tamanho reduzido da partícula. Isto faz com que alguns autores considerem aplicável a escala nano quando partículas têm pelo menos uma dimensão abaixo de 1000 nm e propriedades ampliadas. Assim, nem todo material que possui partículas entre 100 e 1000 nanômetro (submicrométrica) está descartada da classificação de nanotecnologia, desde que tenha propriedades ditas nanotecnológicas (BIONDO, 2010).

Nanopartículas de algumas dezenas de nanômetros são uma importante forma de materiais para nanotecnologia. Devido as suas dimensões reduzidas, os pós nanométricos apresentam características especiais que geralmente resultam em novas propriedades, diferenciadas e superiores aos materiais convencionais de mesma composição química obtidos com partículas micrométricas.

Partículas suficientemente pequenas podem exibir o efeito de "confinamento quântico" em que o estado eletrônico e as propriedades associadas a partícula são alteradas em relação a situação de grande tamanhos do mesmo material. Além disso, as partículas nanométricas muitas vezes se comportam de maneira diferente de seus homólogos em massa, como resultado de uma maior fração de átomos (SMALLMAN; NEGAN, 2007). Primeira e muito importante propriedade das nanopartículas é o aumento da área superficial que diferencia das partículas maiores. Se, por exemplo, pegar 1 cm<sup>3</sup> de metal e quebrar em pequenos cubos de 10nm de aresta, a superfície aumenta em 10<sup>6</sup> vezes. Em geral pós de nanopartículas tem área superficial na ordem de 10<sup>2</sup> a 10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/g. Uma vez que a área superficial é maior, dependendo da natureza do material, aumenta a reatividade com o oxigênio, mesmo a temperatura ambiente ocorrendo formação de camadas de óxido em volta das partículas nanométricas que podem protegê-las contra a oxidação.

Nanopartículas de aluminetos de ferro oferecem novas propriedades físicas, químicas e mecânicas que não são observadas em materiais convencionais para utilização em altas temperaturas (PITHAWALLA et al., 2000). Geralmente, nanopartículas conduzem a oxidação seletiva, com formação de camadas de óxidos protetoras com aderência superior ao substrato, apresentando resistência à corrosão a altas temperaturas mais elevada. Um exemplo é as

nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  que possui excelente resistência a corrosão e a oxidação das fases intermetálicas a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  que é atribuída a formação de uma camada contínua e aderente de óxido na superfície quando exposta ao ar ou a atmosfera oxidante (JI et al., 2005).

Revestimentos nano e submicrométricos estruturados, devido as propriedades que apresentam, podem ser aplicados na área da produção de energia, nomeadamente em pás para turbinas. Estes materiais possuem também propriedades mecânicas superiores devido ao seu tamanho de grão extremamente fino (SANTOS, GULIURTLU, CABRITA, 2010).

No entanto, partículas sub-micrométricas e nanométricas, devido ao diâmetro da partícula e a massa serem muito pequenas, não podem ser processadas na forma natural, pelos alimentadores convencionais de AT, pois, possibilitam o entupimento de tubos e conexões do transporte das partículas até a tocha (LIMA; MARPLE, 2007). Uma das maneiras que pode ser utilizada para depositar esse tipo de partícula é utilizando um líquido como transportador, através de uma suspensão. A Aspersão de suspensão é principalmente utilizada nos processos de HVOF. Este processo é mais complexo do que os convencionais. Eles dependem da penetração da suspensão dentro do fluxo de gases quente, o rápido resfriamento dos gases pelo líquido de transporte e a baixa inércia das partículas implicam em distâncias muito curtas de aspersão (valores médios de 30 a 60 mm) e fluxos térmicos transmitido ao substrato pelo gás quente até  $25 \text{ MW m}^{-2}$  (FAUCHAIS et al., 2010). Outra possibilidade é utilizar as nanopartículas com reagentes na fase sólida através da aglomeração de partículas ou folheamento (*Cladding*).

A partir do ano 2000 surgem as primeiras publicações utilizando os pós de forma nanoestruturada para aplicação por AT, sendo os primeiros materiais produzidos a Alumina com 13% de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{AlO}_3$ - 13% massa  $\text{TiO}_2$ ), Zircônia estabilizada com Itria -YSZ ( $\text{ZrO}_2$  - 7% massa  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado (LIMA; MARPLE, 2007). Desde então, muitos estudos têm sido dedicados no desenvolvimento de revestimentos com estrutura de tamanho de partículas nanométricas, nanoestruturadas ou susceptíveis de formar nanoestruturas sobre resfriamento. A injeção dessas partículas no fluxo de gás energético e as condições resultantes da trajetória, da velocidade, das reações químicas com as partículas circundantes ou com a atmosfera e do impacto da partícula, bem como, as condições de pulverização incluindo a distância pistola-substrato, o controle da temperatura no substrato durante o pré-aquecimento

e a distribuição de tensões residuais têm merecido a atenção dos pesquisadores (FAUCHAIS et al., 2010).

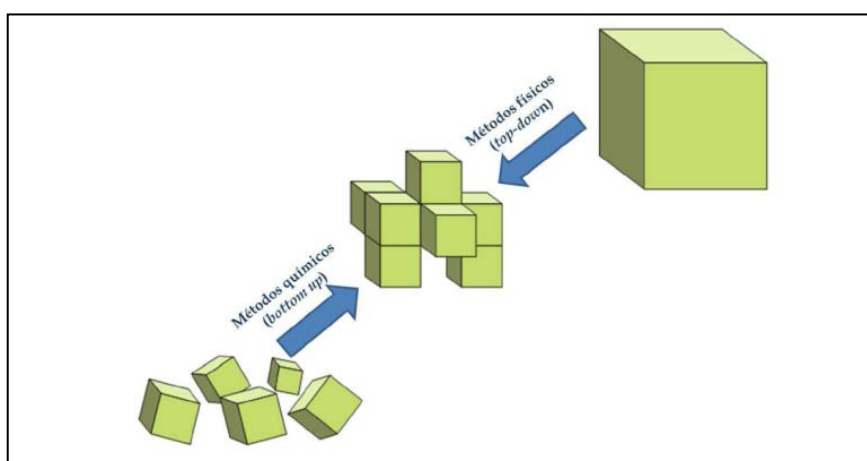
### 2.3.2.1 Fabricação de nanopós

Existem muitos métodos químicos e físicos para a produção de nanopartículas em diferentes formas e tamanhos e podem ser reunidos em dois grandes grupos: os métodos químicos, também chamados de *bottom-up* ("de baixo para cima"), os métodos físicos, *Top-down* ("de cima para baixo").

Mais utilizado pela química aplicada e pela biotecnologia os métodos *bottom-up*, que são também conhecidos por nanotecnologia molecular, consiste em criar estruturas orgânicas, inorgânicas ou híbridas, a partir de reações químicas através de precursores moleculares ou atômicos para a obtenção da nanoestrutura desejada. Já o segundo caso, os métodos *top-down* partem de um bloco volumoso (*bulk*) que vai tendo sua estrutura decomposta até a estrutura desejada. Estes métodos são muito utilizados na indústria microeletrônica, na engenharia e na física de materiais e tem sido continuamente melhorados graças à indústria dos semicondutores (HU; SHAW, 1999)

A FIGURA 10 mostra de modo esquemático os dois métodos.

FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO DOS MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS NA SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS



FONTE: HU; SHAW (1999); BIONDO (2010).

Dentre os métodos físicos pode-se destacar o processo de atomização que é usado para produzir grandes quantidades de aços e de outros pós e o método de redução dos óxidos de metal que tem sido utilizado para produzir quase todo o Molibdênio (Mo) e o tungstênio (W). Nanopartículas metálicas podem ser rotinamente preparadas por métodos tais como evaporação térmica, pulverização catódica e deposição de vapor (ALKHAWWAM et al., 2000, PAWLOWSKI, 2008b). No entanto, esses métodos de produção de pós de estado de vapor e líquido envolvem temperatura muito elevada (e em alguns casos exigem condições especiais como ultra vácuo) e podem não ser adequados para materiais com temperatura de fusão muito alta devido à indisponibilidade de recipiente com material adequado para suportar essas temperaturas. Além disso, são processos de baixa produtividade o que gera alto custo (SURYANARAYANA; IVANOV, 2013). Conseqüentemente, a produção de pó a partir do estado sólido, por métodos mecânicos de deformação plástica severa, tem sido empregada para obter nanopartículas, especialmente para material de alto ponto de fusão, pela simplicidade e baixo custo (SURYANARAYANA; IVANOV 2013).

Assim, cada um dos dois métodos (físico e químico) possui características mais adequadas para determinado tipo de aplicação, podendo sempre ser utilizados de maneira complementar, se for necessário ou vantajoso.

No método mecânico como a moagem de alta energia os materiais convencionais são transformados através de deformação plástica. A moagem de alta energia (MAE), internacionalmente conhecida como *high-energy ball-milling* (HEBM), foi desenvolvida no final da década de 60 pela *International Nickel Company* (INCO) com o intuito de facilitar a dispersão de óxidos em superligas à base de níquel e ferro, para aplicações na indústria aeroespacial (SURYANARAYANA, 2016) mas, somente no início da década de 80, com a descoberta da possibilidade de obter ligas amorfas pelo processo de moagem, seu interesse foi ampliado como uma técnica de processamento de fases fora do equilíbrio (KOCH, 1997). Atualmente é um dos métodos mais empregados para a produção de metais e ligas metálicas devido a capacidade de produzir grandes quantidades de materiais em equipamentos relativamente simples e a temperatura ambiente (TAKIMI, 2004). Esta técnica de produção abrange três diferentes métodos como a síntese mecânica de liga (*mechanical alloying*-MA), moagem mecânica (*mechanical milling*-MME) e moagem de reação (*reaction milling*- RME). Todos eles envolvem três processos, soldagem a frio, fratura e reconstrução da partícula de pó

durante repetidas colisões de bolas em uma moagem de alta energia (SURYANARAYANA, 2016).

Quando dois pós de diferentes metais, intermetálicos ou compostos, são moídos conjuntamente em um moinho de alta energia, de modo a obter uma mistura em nível atômico de um material no outro formando uma liga homogênea o processo é chamado liga mecânica (MA). Mas, se um metal ou intermetálico é processado apenas para refinar as partículas e torná-las mais reativas pelo aumento da área superficial e não ocorrer a liga dos pós precursores, ainda que ocorra transformação de fases do material o processo é chamado de moagem mecânica (MME). A moagem de reação (RME) é um processo acompanhado de uma reação do estado sólido-gasoso ou estado sólido onde a mistura dos pós precursores reagem para produzir óxidos ou carbetos (SURYANARAYANA, 2016).

#### 2.3.2.2 Moagem de partículas para dimensões nanométricas

No processo de moagem mecânica (MME) os elementos puros ou compostos, na forma de pó, são inseridos dentro de um recipiente (vaso de moagem) de paredes duras, junto com esferas de aço ou outro material de alta dureza, e submetidos a movimentos enérgicos, que pode ser por vibração ou por rotação do vaso. Este processo gera um número elevado de impacto que envolve as esferas, as paredes do vaso e o pó. Em cada impacto um pouco do material é prensado, ocorrendo fratura e em seguida soldagem a frio (agregação que ocorre quando duas ou mais partículas deformadas plasticamente se sobrepõem e recebem novo impacto). Este é um processo de transferência de energia, ocorrendo, assim, diversas transformações do material permitindo a formação de novas fases (KOTH, 1997).

Muitos são os fatores que influenciam diretamente no processo de moagem. As variáveis do processo não são totalmente independentes e devem ser levadas em conta em cada procedimento de moagem. Os mais importantes fatores que influenciam, bem como, os efeitos dessas variáveis no resultado final do processo estão descritos na sequência:

- (a) Razão massa das esferas/massa dos pós (RMEP) - É um importante parâmetro tanto na Moagem de Alta Energia (MAE) quanto na moagem convencional por moinho de bolas (MC). É determinante no tempo necessário para alcançar os resultados desejados. Se a carga de bolas for muito baixa, a transferência de

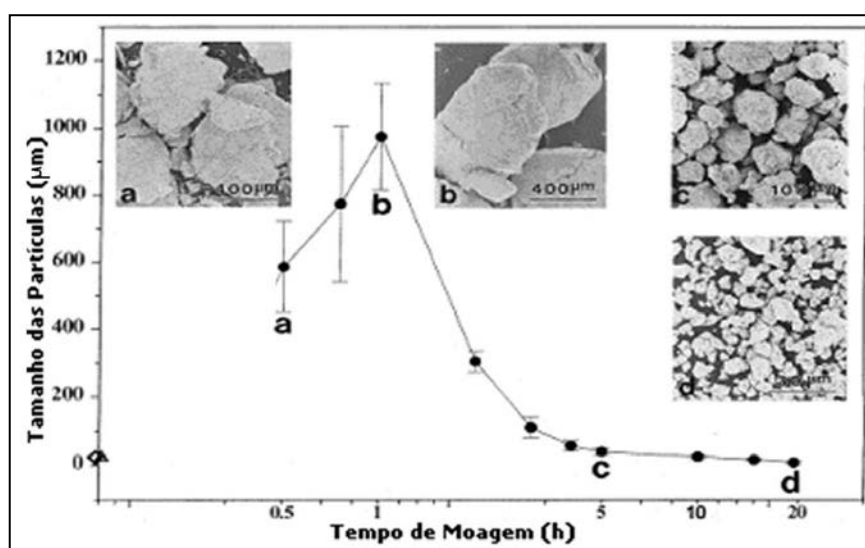


energia é pequena, e conseqüentemente, o tempo de moagem é muito maior. Se a razão carga de bola/material for alta, a transferência de energia também é alta e pode ocorrer aquecimento excessivo no material, além de facilitar a contaminação, alterando a composição das fases. Em geral razões como 10:1 ou 20:1 são mais utilizadas nestes processos. Além disso, o tamanho dos corpos moedores interfere de modo significativo na eficiência da moagem. Tamanhos de bolas maiores geram maior energia de impacto, enquanto que bolas de tamanhos menores garantem uma distribuição granulométrica mais homogênea. Aços de alta dureza, aço cromo, aço inoxidável e WC estão entre os materiais mais empregados para elementos moedores. O importante é que o material do tambor e das bolas seja de materiais similares para que não ocorra maior desgaste de um em relação ao outro gerando contaminação no material (SURYANARAYANA, 2016).

- (b) Carga do jarro de moagem - Como se deseja transferência de energia ao pó sob moagem, bolas e pó devem movimentar-se com "liberdade" no interior do recipiente. O preenchimento do recipiente é um parâmetro relevante para o processo de moagem. Se o preenchimento do jarro for baixo (pó + bolas) em relação ao volume total do jarro, a taxa de produção do material será baixa além de propiciar a contaminação com o material do jarro. Se for muito alta, restringe o movimento das esferas e a transferência de energia fica prejudicada. O volume de preenchimento recomendado é em torno de 55% da sua capacidade total.
- (c) Velocidade de rotação ou frequência de vibração - Este é o principal parâmetro no que diz respeito à eficiência do moinho. A relação velocidade de rotação com a energia do processo é direta. Isto porque, essa velocidade determina a velocidade das esferas no interior do jarro de moagem e, como conseqüência, a intensidade do impacto e a energia recebida pelo material particulado. Quanto maior a velocidade das bolas de moagem, maior sua energia cinética e menor o tempo de moagem, desde que ocorra colisão entre as bolas e o pó. Porém, altas velocidades podem levar a altas temperaturas e, por conseguinte, à contaminação excessiva. O tamanho médio do cristal aumenta, em moagem mais energética, devido à recristalização mais dinâmica, e fases diferentes podem ser formadas (BIONDO, 2010).

(d) Tempo de moagem - Está relacionado com a energia total transferida ao sistema e, por isso é essencial para a completa obtenção das fases desejadas. O tempo de moagem é função dos outros parâmetros, pois, somente quando estes são conhecidos é que se pode determinar o tempo ótimo para cada material. Tempos muito grandes de processamento devem ser evitados, pois desgastam o equipamento e levam a contaminação do material devido à abrasão no interior do jarro. Por outro lado, tempos muito curtos exigem alta intensidade de moagem e podem significar aquecimento excessivo do material e do equipamento. O gráfico da FIGURA 11 mostra, em quatro tempos diferentes, a diminuição do tamanho de partículas, com os demais parâmetros fixos. Quando se atinge um tempo suficiente de moagem, entra em estado estacionário de processamento das partículas em relação à forma e ao tamanho. Ou seja, tempos de moagem maiores não trazem nenhum resultado em termos de redução do tamanho de partículas. A taxa de diminuição das partículas evolui de maneira aproximadamente linear com o logaritmo do tempo de processamento. Geralmente, em poucas horas o espaçamento lamelar e o tamanho dos cristalitos são refinados para o tamanho submicrométrico (SURYANARAYANA, 2016).

FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM PARA A LIGA TA-NI



FONTE: Adaptado de SURYANARAYANA ( 2000).

- (e) Atmosfera de moagem - Muitos compostos, para sua formação, necessitam de controle da atmosfera interna do jarro do moinho, para não acarretar reações químicas indesejadas, como a oxidação dos componentes da amostra. A atmosfera mais utilizada, nestes casos, são com gases inertes como o argônio e o hélio. Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação mecanoquímica, como, por exemplo, a moagem de compósitos na presença de nitrogênio pode formar nitretos.
- (f) Temperatura de moagem - Pode interferir no sistema sob moagem e alterar a constituição das fases formadas. Quando se deseja difusão para promover a homogeneização ou formação de ligas, a partir dos pós, pode-se incrementar temperatura. Em outras situações, a temperatura pode não ser desejada e um sistema de refrigeração é recomendado. Também é possível efetuar um controle da variação de temperatura com paradas em tempos definidos. São muito utilizadas pausas de 10 minutos, a cada 30 minutos de moagem, ou de 30 minutos de pausa a cada duas horas de moagem. A maior parte da energia transferida no processo MAE é transformada em calor e o máximo de energia transformada em trabalho útil fica bem abaixo de 1%. Este trabalho útil é muito maior do que em moinhos convencionais que é na ordem de 0,1%.
- (g) Tipos de moinhos - Encontram-se disponíveis no mercado vários tipos e modelos de moinhos, que operam em alta energia. Eles podem diferir em capacidade volumétrica, eficiência de moagem, energia de impacto entre os elementos moedores e recursos oferecidos, como controle de atmosfera ou temperatura (SURYANARAYANA, 2016).

Os tipos de moinho mais utilizados são: vibratório, planetário, attritor, canhão de bolas e Simoloyer®.

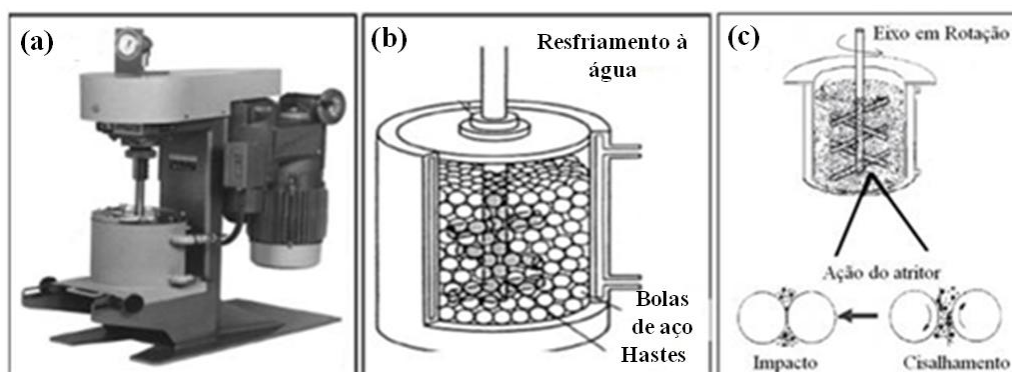
O moinho vibratório (shaker) compreende de um aparelho com pequena capacidade de pó e é muito utilizado em laboratório de pesquisa. O jarro é submetido a um energético movimento oscilatório lateral, levando as bolas a impactar entre si e as paredes do recipiente, por um tempo programável. A força de impacto das bolas é alta, devido à velocidade alcançada por elas (aprox. 5m/s) classificando-o como moinho de alta energia (SURYANARAYANA, 2016).

O moinho planetário, também é muito comum nos laboratórios de pesquisas. Neste tipo de moinho, o jarro rotaciona a uma velocidade angular,  $\omega$ , em um movimento oposto ao do suporte, que possui velocidade  $\Omega$  (de onde originou o termo planetário). Normalmente, existe programação do tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, necessárias no controle de temperatura (BIONDO, 2010).

O moinho simoloyer® é um equipamento com ótimas características de moagem e seu funcionamento baseia-se em um rotor horizontal com hastes que transferem alta energia ao pó de forma homogênea, através da energia cinética das bolas. As bolas podem alcançar velocidades acima de 14m/s, o que o insere na categoria de moagem de alta energia (MAE)(THÜMMLER;OBERACKER, 1993).

O moinho Attritor, é um dos MAE mais simples disponíveis no mercado. Foi desenvolvido por Andrew Szegvari em 1922e consiste de um tambor vertical, com um eixo central que possui uma série de hastes horizontais onde se insere o pó junto com as bolas. O tambor rotaciona horizontalmente sobre seu eixo de revolução, onde parte das bolas (elementos moedores) e do pó é arrastada pelas paredes e cai devido a gravidade. A interação entre as bolas, e a parede do tambor promove a redução do tamanho das partículas e a homogeneização do material. Alguns desses equipamentos, como o da FIGURA 12, possuem um sistema de refrigeração.

FIGURA 12 - APARELHO DE MOAGEM ATRITOR(a), MODELO I-S; MONTAGEM DO FRASCO DE MOAGEM PREENCHIDO POR BOLAS DE AÇO(b); DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO INTERNO DE UM MOINHO ATRITOR(c)



FONTE: Adaptado de SURYANARAYANA, 2003, CARENO et al., 2008.

- (h) Agentes controladores de processo - Como já visto, principalmente em material dúctil, as partículas de pó tendem a crescer por soldagem a frio. Quando se desejam reduzir ou controlar este comportamento, é adicionado, juntamente com os pós e as esferas de moagem, agentes controladores de processo que alteram a condição da superfície das partículas deformadas, impedindo o contato necessário para que ocorra a soldagem. Estes agentes podem ser classificados como lubrificantes - como o etanol, o hexano e o ácido esteárico, ou surfactantes como o ácido oléico. Pode-se associar os dois tipos dependendo do resultado esperado para o processo (SURYANARAYANA, 2016;PEREIRA, 2012).
- (i) Contaminação - Uma grande preocupação no processamento de pós metálicos, por MME, é a natureza e a quantidade de impurezas que ficam no pó. Essas impurezas provém do desgaste do jarro (tambor) e dos elementos moedores (bolas) de moagem que se desgastam pela ação mecânica da moagem. O tamanho pequeno das partículas de pó e a grande disponibilidade de área superficial facilitam a formação de uma nova fase contaminando o material. Assim, parece que a contaminação do pó é um inconveniente inerente da técnica, a menos que sejam tomadas precauções especiais para evitar ou minimizar esses efeitos (SURYANARAYANA, 2016). A magnitude da contaminação depende do tempo e intensidade de moagem, da atmosfera em que o pó foi moído e da diferença de dureza entre o pó e o material do jarro e das bolas. Materiais como aço de alta dureza, aço ferramenta, aço inoxidável e WC-Co são os materiais mais comumente empregados na construção do tambor de moagem. Um controle de processo adequado também pode reduzir a contaminação do material.

#### 2.3.2.3 Mecanismo do refinamento de partículas.

Granulometria com dimensões nanométricas podem ser alcançadas na MAE em metais puros, intermetálicos e ligas (se continuarem a serem cristalitos). O tamanho mínimo de partículas varia em alguns nanômetros, tipicamente, de 5-50 nm, dependendo das condições de processamento. Apesar disso, não tem havido investigações detalhadas para explicar por que e como grãos nanométricos são obtidos nestes materiais.

Hellstern et al.(1989) citado porSuryanarayana e Ivanov (2013) estudaram a evolução da formação de nanoestruturas do composto AlRu por MAE por meio de Microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A partir de observações em TEM de alta resolução eles notaram que a deformação foi localizada dentro de bandas de cisalhamento no início da etapa de moagem devido as altas taxas de deformações sofridas. Estas bandas de cisalhamento contêm elevada densidade de deslocamentos e apresentam grãos pequenos com largura típica de aproximadamente 0,5-1,0  $\mu\text{m}$ . Grãos pequenos com diâmetro de 8-12 nm de diâmetro foram vistos dentro dessas bandas e padrões de difração de elétrons sugeriram uma orientação preferencial significativa. Com a continuação da moagem a tensão média a nível atômico cresce devido ao aumento da densidade de discordância. A certa densidade de discordância, dentro dessas regiões fortemente tensionadas, o grão se desintegra em subgrãos que são separados nos contornos de baixo ângulo. Isto resulta em uma redução na tensão da estrutura e os subgrãos assim formados apresentam dimensões nanométricas, muitas vezes entre 20 e 30 nm.

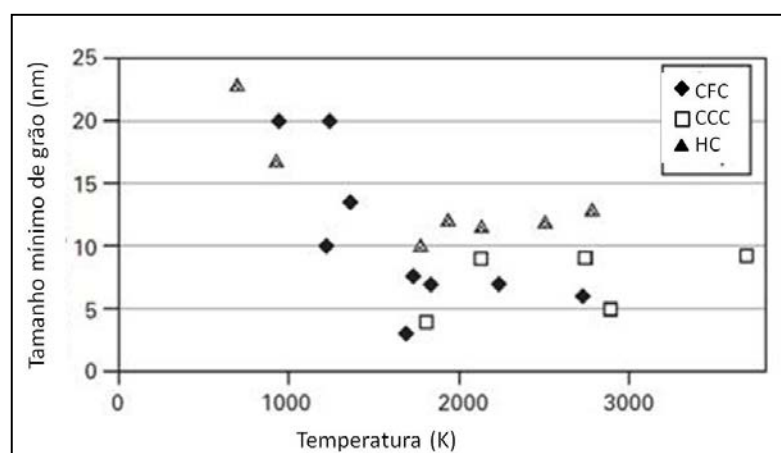
Em um processamento adicional, a deformação ocorreu em bandas de cisalhamento situadas em regiões não tensionadas do material. O tamanho de grão diminui de forma constante e as bandas de cisalhamento coalescem. Os contornos de pequenos ângulos foram substituídos por grãos de ângulos maiores impondo uma rotação do grão que gerou uma orientação randômica nos padrões de difração de elétrons observados nas micrografias de alta resolução. Conseqüentemente, grãos nanocristalinos livres de discordância foram formados. Este é atualmente o mecanismo mais aceito na formação de nanocristais transformados por MAE (SURYANARAYANA, IVANOV, 2013).

Como observado anteriormente, o tamanho de grão do material diminui com o tempo de moagem e atinge um nível de saturação quando o equilíbrio é estabelecido entre a fratura e a soldagem a frio. O mínimo tamanho de grão,  $d_{\text{min}}$  é diferente dependendo do material e das condições de moagem. Muitos esforços têm sido feitos, nos últimos anos, para racionalizar o  $d_{\text{min}}$  obtido para diferentes materiais e as propriedades desses materiais. O valor de  $d_{\text{min}}$  alcançado por moagem é determinada pela competição entre a deformação plástica através do movimento das discordâncias, que tende a diminuir o tamanho do grão e a recuperação e recristalização do material que tende a aumentar o tamanho de grão. Esse equilíbrio proporciona um limite inferior para o tamanho de grão de metais puros e ligas.

O valor obtido do  $d_{\min}$  é diferente para diferentes tipos de materiais e estruturas cristalinas. Na maioria dos metais, o tamanho de grão mínimo atingido é nas dimensões nanométricas. Porém, metais com estrutura cristalina de corpo centrado (CCC) atinge valor muito menor do que metais com outros tipos de estruturas. Isto, provavelmente, está relacionado com dificuldade na obtenção de extensa deformação plástica e consequentemente a tendência de fratura durante a moagem. Cerâmica e compostos são mais duros e geralmente mais frágeis do que os metais. Portanto, espera-se que o  $d_{\min}$  desses compostos sejam menores do que os metais puros, embora, nem sempre seja o caso.

Eckert et al, (1992) citado por Suryanarayana e Ivanov (2013), em uma tentativa de relacionar o  $d_{\min}$ , obtido durante moagem, com as propriedades físicas do material que está sendo moído, verificaram, conforme mostrado na FIGURA 13 que ocorre um decréscimo do tamanho do grão em metais com alto ponto de fusão.

FIGURA 13 - TAMANHO MÍNIMO DE GRÃO OBTIDO POR MME EM DIFERENTES METAIS PUROS COM DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINA VERSUS SUAS TEMPERATURAS DE FUSÃO



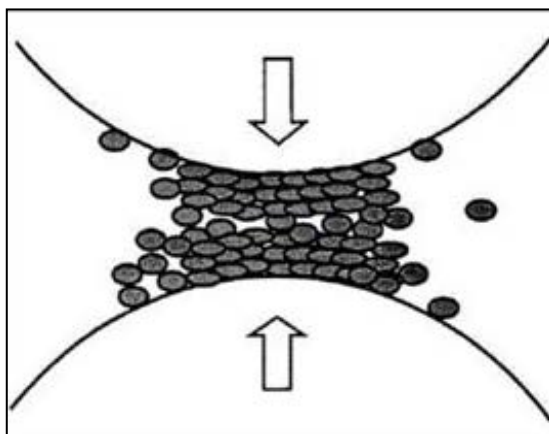
FONTE: Adaptado de SURYANARAYANA; IVANOV (2013).

A tendência ao decréscimo no tamanho de grão é muito clara no caso de metais com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Uma tendência semelhante foi observada para os metais com estrutura hexagonal compacta (HC). Outra observação feita é que a diferença no tamanho do grão é menor entre os metais que tem ponto de fusão elevado, onde, o tamanho de grão mínimo é praticamente constante. Assim, para os metais de estrutura HC como o Co, Ti, Zr e Ru o  $d_{\min}$  é quase o mesmo embora as temperaturas de fusão variem entre 1495°C para o

Co e 2310°C para o Ru. Uma relação inversa como a anterior ficou menos evidente no caso de metais com estrutura CCC.

O mecanismo de fratura e solda de partículas em MME está representado na FIGURA 14.

FIGURA 14 - ILUSTRAÇÃO DE UMA COLISÃO BOLA-PÓ-BOLA DURANTE UM PROCESSO DE MME



FONTE: ZHANG (2004) citado por TAKIMI (2004).

Em materiais dúcteis existe uma tendência maior para a solda (coalescimento) dos materiais do que para a fratura, formando, a princípio, uma estrutura laminar que aos poucos desaparece resultando um novo material homogêneo. Nestes primeiros estágios de moagem as partículas tendem a aumentar e ficarem achatadas. A solda a frio, então, se processa de forma intensa e as micropartículas adquirem uma microestrutura lamelar. Avançando-se no processo de moagem a estrutura lamelar, devido aos repetidos golpes recebidos, endurecem e, conseqüentemente, a fragilidade aumenta e as partículas passam a ser torcida e enrolada aleatoriamente, adquirindo novamente a forma equiaxial.

Para os materiais frágeis ocorre fragmentação das partículas tornando-as muito finas no primeiro estágio de moagem.

### 2.3.3 Distribuição multimodal de pós

As propriedades dos materiais estão associadas ao empacotamento das partículas. O empacotamento pode ser definido como qualquer arranjo das unidades sólidas que é mantida



organizada no local. O arranjo e o modo de empacotamento das partículas dependem de suas formas e distribuições espaciais, da rugosidade da superfície da partícula, bem como, da dispersão de tamanhos de partículas.

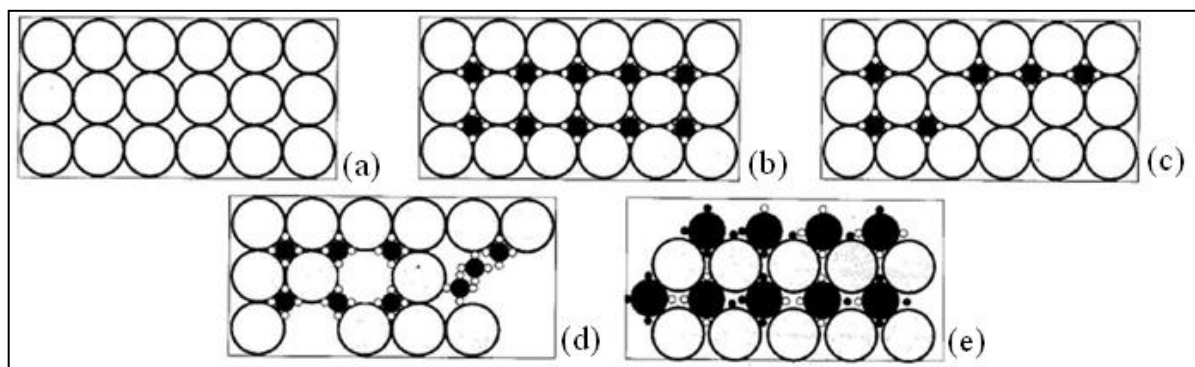
Embora esferas não sejam eficientes no preenchimento de espaços elas constituem a base dos estudos de empacotamento tridimensional, isto porque, somente um parâmetro, o diâmetro, é necessário para especificar a sua dimensão.

A correta seleção do tamanho e da distribuição de tamanhos adequado nos materiais particulados determina a quantidade e forma dos vazios e conseqüentemente da densidade da camada. Para empacotamentos compostos de partículas grandes, o tamanho da partícula não interfere grandemente na densidade obtida pelo empacotamento. Porém, quando o tamanho da partícula é de ordem micrométrica há uma maior influência do atrito entre as mesmas, aumentando a probabilidade de ocorrer pontes de ligação. Se o tamanho da partícula for mais reduzido a coesão pode aumentar e há possibilidade de ocorrência de aglomerados, diminuindo a densidade de empacotamento (RIVA, 2010).

Com relação à dispersão de tamanho os materiais particulados podem ser de um único tamanho de partículas, chamada monodispersão ou distribuição de tamanho monomodal. Este modelo é teórico, pois é quase impossível produzir. O que ocorre na prática é uma distribuição de tamanhos discretos onde todas as partículas pertencem a uma estreita faixa granulométrica, como por exemplo, entre duas malhas sucessivas de peneiras, ou pertencentes a uma classe única em um analisador de partículas. Pode ocorrer também uma polidispersão (ou distribuição de tamanho polimodal) quando existe a mistura de mais de uma monodispersão ou tamanho discreto.

A FIGURA 15 mostra os diferentes modelos de sistemas de dispersão (OLIVEIRA, *et al.*, 2000).

FIGURA 15 - DESENHO ESQUEMÁTICO DOS DIFERENTES MODELOS DE SISTEMA DE DISPERSÃO



FONTE: OLIVEIRA et al. ( 2000).

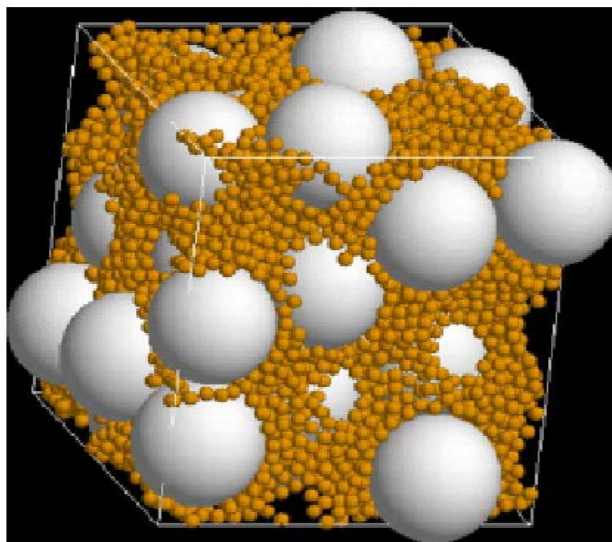
LEGENDA: (a) sistema monodisperso;  
 (b) máxima densidade de empacotamento teórico;  
 (c) deficiência de partículas pequenas;  
 (d) deficiência de partículas grandes;  
 (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.

Mistura de partículas de distribuição de tamanho Bimodal (duas diferentes distribuição de tamanhos de partículas) é uma prática comum para melhorar a densidade relativa de empacotamentos em prensagem de pós como na metalurgia do pó.

Quando a mistura é feita com partículas do mesmo material, tamanho monomodal de partículas possui densidade relativa de 0,637 enquanto que em tamanho bimodal a densidade atinge valores de 0,85 do volume ótimo da partícula. O mecanismo é simples. Partículas pequenas completam os espaços vazios entre os interstícios deixados pelas partículas grandes. Isto é verdade para situações em que as partículas possam ser consideradas esféricas e o atrito e adesão entre as partículas sejam baixos.

A densidade vai depender da quantidade de partículas pequenas em relação às maiores e a diferença de tamanho entre elas (MARTIN; BOUVARD, 2004). Um modelo deste tipo de empacotamento está mostrado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - EMPACOTAMENTO RANDÔMICO ( $\rho=8$ ) DE UMA MISTURA BIMODAL COM 70% DO VOLUME DE ESFERAS GRANDES



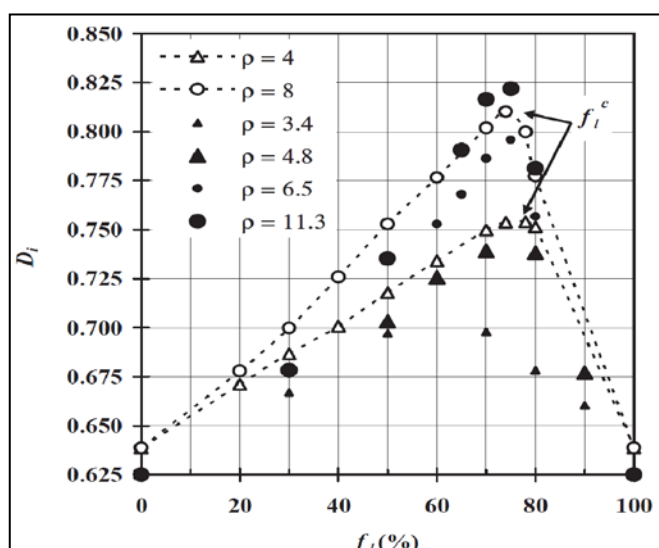
FONTE: MARTIN; BOUVARD (2004).

Martin e Bourvard (2004) elaboraram um estudo por simulação através do Método de Elemento Discreto (MED) em uma larga dispersão de tamanhos variando a quantidade de partículas grandes de 0 a 80% em relação à quantidade de partículas pequenas.

A densidade relativa mostrada na FIGURA 17 é 0,8. A mistura é feita de 31 partículas de grandes dimensões e 6802 partículas de pequenas dimensões as quais são comparadas com condições de contorno periódicas.

A comparação do efeito de partículas de tamanho bimodal foi verificada para todos os estágios de compactação de pós. O estudo foi elaborado considerando o processo de compactação para metalurgia do pó de dois tamanhos de partículas nas situações em que a maior é mais dura e a menor é mais mole e vice e versa. O efeito da variação do tamanho de partículas duras foi modelado e está mostrada na FIGURA 17.

FIGURA 17 - INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO DO TAMANHO ( $\rho$ ) E DA FRAÇÃO DE VOLUME ( $f_l$ ) DE PARTÍCULAS GRANDES NA DENSIDADE RELATIVA ( $D_r$ ) DO EMPACOTAMENTO BIMODAL

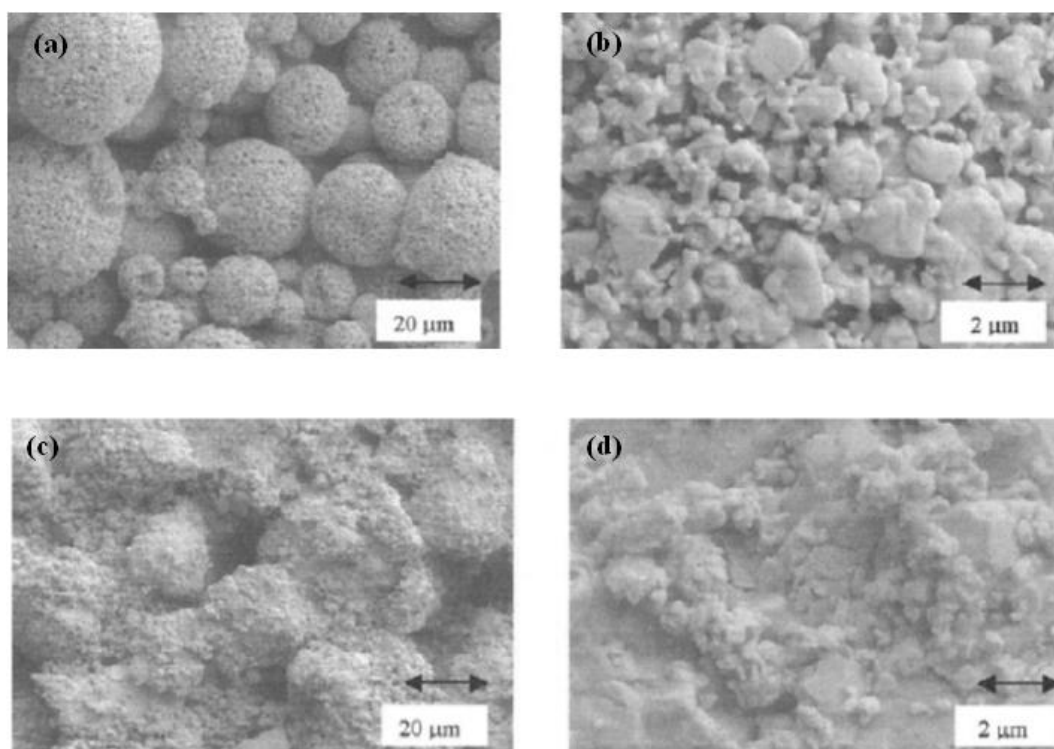


FONTE: MARTIN; BOUVARD (2004).

O resultado do trabalho de Martin e Bouvard (2004) da FIGURA 17 mostrou uma melhor densidade relativa quando a quantidade de partículas maiores está na faixa entre 70 e 80% do total em massa de partículas.

Características dos pós de alimentação para Aspersão Térmica de dispersões multimodais também foram descritos por Skandan *et al.* (2001) que utilizou diferentes modos de mistura de partículas convencionais e finas de Carbetto de Tungstênio (WC) e Cobalto (Co). Uma nanofase foi produzida com o WC e Co de 30 nm intimamente misturados. As partículas ultrafinas, com 0,3  $\mu\text{m}$  foram produzidas por moagem mecânica de aglomerados esféricos da nanofase com 5-30  $\mu\text{m}$  produzidos pelo processo de síntese química. As partículas convencionais são de WC/Co com 2-4  $\mu\text{m}$ . O pó multimodal M1, é uma nanoestruturação, da mistura de partículas convencionais (2-4  $\mu\text{m}$  de WC/12Co) com partículas finas (0,3  $\mu\text{m}$  da nanofase de WC/12Co) na proporção de 70:30. As partículas foram aglomeradas pelo processo de *spray drying* e posteriormente sinterizadas em partículas de 5-40  $\mu\text{m}$ . O pó multimodal M2, são agregados de partículas de tamanho micrométrico (2-4  $\mu\text{m}$ ) de WC/12Co que foram recobertos com a nanofase de WC/5Co, mais facilmente fundível, utilizando um aglomerante. Tanto o pó M1 como o pó M2 possuem 5-40  $\mu\text{m}$ . A FIGURA 18 mostra os dois pós, M1 e M2.

FIGURA 18 - MICROGRAFIA DOS PÓS DE ESTRUTURA MULTIMODAL COM PARTÍCULAS CONVENCIONAIS E FINAS (NANOFASE)



FONTE: SKANDAN et al, 2001.

LEGENDA: (a) pó M1 (estrutura multimodal de baixa ampliação);  
 (b) pó M1 (estrutura multimodal de alta ampliação);  
 (c) pó M2 (estrutura multimodal de baixa ampliação);  
 (d) pó M2 (estrutura multimodal de alta ampliação).

As diferentes misturas foram aplicadas por HVOF, os autores deste estudo obtiveram um revestimento com melhor resistência ao desgaste, sem aumentar a dureza, o que creditaram a mistura multimodal das partículas dos materiais em pó utilizados como matéria-prima, mostrando os benefícios de um revestimento com estrutura multimodal (SKANDAN et al., 2001)

Estudo de tamanho bimodal de partículas quando as partículas mais duras são menores e as partículas mais moles são maiores não tem sido muito investigada experimentalmente e se apresenta uma importante investigação para definir um modelo de microestrutura (MARTIN; BOUVARD, 2004).

#### 2.3.4 Pós compósitos

Muitas pesquisas têm sido feitas para desenvolver novas matérias primas para revestimento por Aspersão Térmica para melhorar as propriedades mecânicas, físicas, química e de resistência a corrosão. Entre estas, alguns pesquisadores tem trabalhado na mistura de diferentes materiais formando compósitos. Eles consistem em agregados de partículas de diferentes materiais com o objetivo de obter as melhores propriedades de cada uma. Normalmente estes compósitos compreendem de um material mais difícil de fundir misturados com outro mais facilmente fundível. Alguns desses compósitos são obtidos por partículas de tamanho diferentes e em muitos casos com partículas nanométricas utilizadas como agregadas (ZHANG et al., 2008; SKANDAN et al., 2001).

De acordo com Pawlowski, (2008b) na Aspersão Térmica, compósitos são definidos como uma mistura de diferentes materiais em um revestimento. Ainda de acordo com este autor, os revestimentos compósitos contêm uma matriz e uma segunda fase, chamada de reforçante. Para Berndt (2004) o pó é classificado como compósito quando dois ou mais constituintes, de natureza diferente, estão em contato próximo, frequentemente submetidos a fortes forças de interação química, este autor ressalta que esta definição é específica para Aspersão Térmica.

##### 2.3.4.1 Fabricação de pós compósitos

Materiais utilizados na preparação de revestimentos compósitos podem ser obtidos por diferentes técnicas e a seleção dessas técnicas depende do processo que será utilizado para depositar o material. A fabricação de pós compósitos podem ser por processos a úmido (*wet coated particles*) ou por processo a seco (*dry coated particles*).

O método de revestimento de partículas por via úmida é mais frequentemente utilizada para proteção de carboneto, que se decompõem rapidamente durante a aspersão. Esta decomposição ou oxidação dos elementos soltos ou a formação de fases intermediárias degradam as propriedades de compósitos tais como a resistência à oxidação, a dureza ou a resistência ao desgaste. Neste sentido, pode ser útil a adição de uma camada protetora sobre as partículas sensíveis (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

Dentre os métodos de processamento de pós compósitos por via seca os principais são a fusão mecânica (*mechanofusion*) e a técnica do pó revestido (*clad composite*).

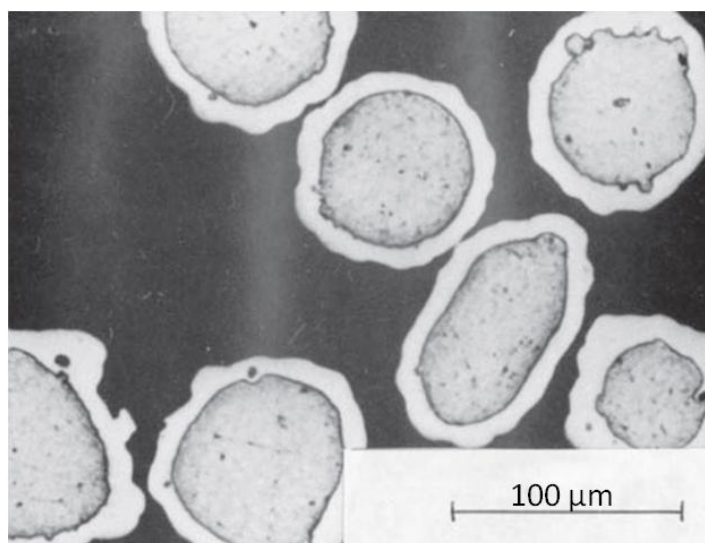
A técnica de fabricação de pós compósitos por *Cladding* permite que as partículas apresentem o núcleo de um material e um invólucro exterior feito de uma camada que pode ser contínua e densa ou porosa e heterogênea. É uma técnica utilizada principalmente para produzir partículas onde ocorra reação, como o método de auto-propagação em altas temperaturas (*self-propagating high-temperature* - SHS) que é um método para produção de compostos inorgânicos por reação exotérmica que envolve redução e oxidação de metal.

Como o processo ocorre a temperaturas elevadas, o método é ideal para produção de materiais refratários com propriedades não usuais como pós de ligas metálicas, pós cerâmicos de alta pureza, resistentes a corrosão a altas temperaturas ou alta resistência ao desgaste, como é o caso do NiAl onde partículas de alumínio são revestidas com camada de níquel (FAUCHAIS et al., 2010, CUENCA-ALVARES et al., 2012).

De acordo com Fauchais et al. (2010), no *cladding* de pós-compósitos o objetivo é realizar a combinação de materiais de dureza elevada e de alta tenacidade, como aqueles que formam os cerments (cerâmica-metal). Um exemplo são partículas de WC-Co que são produzidas por spray-drying e depois revestidas com cobalto por deposição química de vapor (CVD) que utiliza um leito fluidizado para depositar o material inorgânico (FAUCHAIS et al., 2010).

Outro exemplo é a combinação de aglomerados finos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  + 7% massa  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , feita por Kobayashi (1995) usando o método do spray-drying para obter pós para utilizar em revestimento aplicado por plasma. A FIGURA 19 mostra uma micrografia por MEV de um pó de alumínio revestido por níquel por processo *Clad composite*.

FIGURA 19 - PÓ OBTIDO PELA PRECIPITAÇÃO DE NÍQUEL EM ALUMÍNIO PELO PROCESSO DE CLADDING



FONTE: PAWLOWSKI (2008a).

*Mechanofusion* é utilizado para produzir pós compósitos partindo de dois ou mais tipos de pós com diferentes tamanhos de partículas. As partículas são misturadas intensamente e submetidas à poderosa compressão o que resulta em vários tipos de forças mecânicas de alta magnitude gerando energia térmica. Assim, o material com temperatura de fusão mais baixa é aquecido para um estado plástico (ou fundida, em alguns casos) e torna-se o núcleo de uma partícula de compósito em que o material com temperatura de fusão mais elevada é soldado como uma concha circundante (FAUCHAIS et al., 2010).

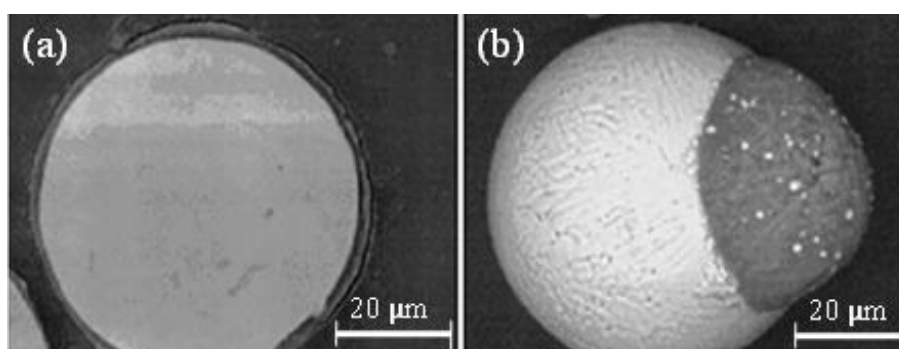
O método de *Mechanofusion* foi desenvolvido nos anos oitenta para produzir revestimentos com partículas de PMMA (polimetil metacrilato) recobertas com alumina. Mais tarde, pós com base em níquel e alumínio foram preparados por Ito et al (1991). Como exemplo de *Mechanofusion*, podemos citar, também, os trabalhos de Ageorges e Fauchais (2000b) e de Csanády (1997).

Ageorge e Fauchais (2000b) partiram de pó de  $\alpha$ -alumina com tamanho médio de  $0,6 \mu\text{m}$  e partículas de aço inoxidável 304L com  $50\text{-}63 \mu\text{m}$  e após o processamento obtiveram partículas esferoidais com diâmetro médio de  $65 \mu\text{m}$ , compostas por um núcleo de aço inoxidável, revestida com um escudo de alumina com cerca de  $2\text{-}4 \mu\text{m}$  de espessura. Um exemplo dessas partículas está mostrada na micrografia da FIGURA 20. Csanády (1997)



estudou os parâmetros para obter compósitos de AlCuFe e AlCuCo , além do compósito de Al-Ni, mostrado na FIGURA 21. Estes revestimentos exibem melhor fluidez com relação asmatérias primas devido ao formato mais esféricos das partículas o que facilita a injeção no jato de gás (CUENCA-ALVAREZ, 2003). Assim, os revestimentos são construídos com uma distribuição mais homogêneas das partículas, além de favorecer o aparecimento de fases intermetálicas, formadas durante a aspersão (ITO et al., 1991).

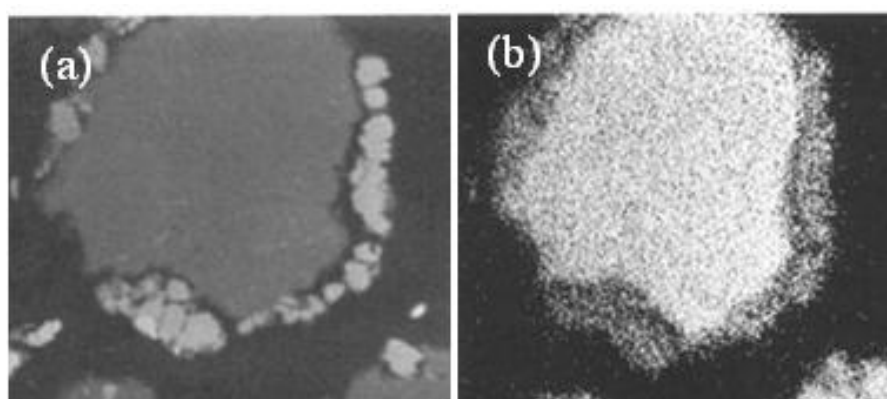
FIGURA 20 - PARTÍCULAS PRODUZIDAS PELO PROCESSO DE MECANOFUSÃO



FONTE: CUENCA-ALCVAREZ (2003).

LEGENDA: (a) partículas em corte;  
(b) partículas coletadas do jato de plasma em superfície macia.

FIGURA 21 – IMAGENS POR EPMA DE PÓS COMPÓSITOS DE Al - Ni PRODUZIDOS POR MECANOFUSÃO



FONTE: CSANÁDY (1997).

LEGENDA: (a) por BSE;  
(b) SE.

Tecnologia para pós secos (*dry particle*) são relativamente novas e estão no estágio de pesquisa e desenvolvimento, mas tem o interesse da indústria. Em comparação com outros métodos de produção, de pós revestidos, a técnica a seco é considerada limpa uma vez que não utiliza solvente ou materiais orgânicos, e nem mesmo água. Além disso, o custo e o tempo de produção são consideravelmente reduzidos, uma vez que não necessita da etapa de secagem dos pós (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

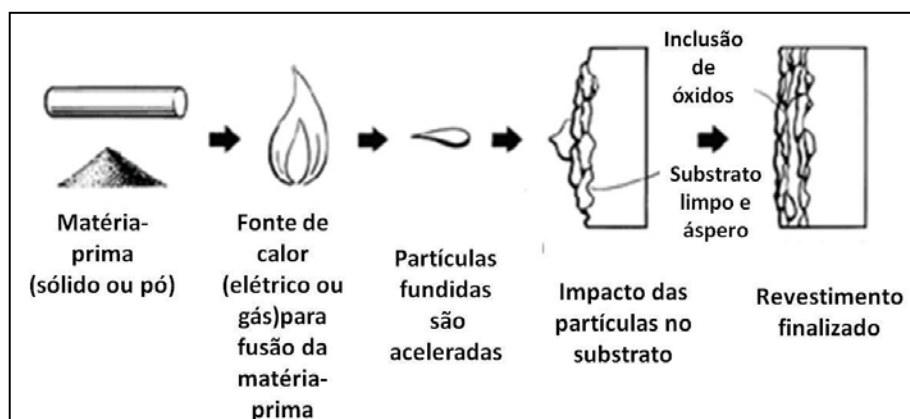
Além das técnicas descritas neste item, também são utilizadas para fabricação de pós compósitas técnicas para produzir pós convencionais, descritas anteriormente.

Pós formulados para o processo de AT é uma das chaves para conseguir bons revestimentos. As características do pó (distribuição de tamanho, forma, morfologia e massa específica) devem ser escolhidas de acordo com o processo de aspersão utilizado. A escolha dos parâmetros de aspersão é tão importante quando a escolha do material para obter revestimentos cada vez mais resistentes.

## 2.4 ASPERSÃO TÉRMICA -AT

Aspersão Térmica é um termo genérico para um grupo de processos em que materiais na forma de pós, arames, tubos ou varetas são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada. Imediatamente após a fusão, o material na forma de partículas aquecidas é acelerado em um fluxo de gás e projetado contra uma superfície preparada para ser recoberta (substrato). Os substratos utilizados são na sua maioria metálicos, mas é possível, também, fazer deposições sobre substratos cerâmicos, madeira e polímeros. No impacto contra a superfície as partículas se deformam em forma de lamelas ("panquecas"), resfriam-se rapidamente e aderem à rugosidade da superfície. Como partículas adicionais vão sendo sobrepostas, ocorre aumento da espessura resultando em um revestimento contínuo com estrutura lamelar. Na FIGURA 22 está apresentado um esquema de aspersão térmica.

FIGURA 22 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA



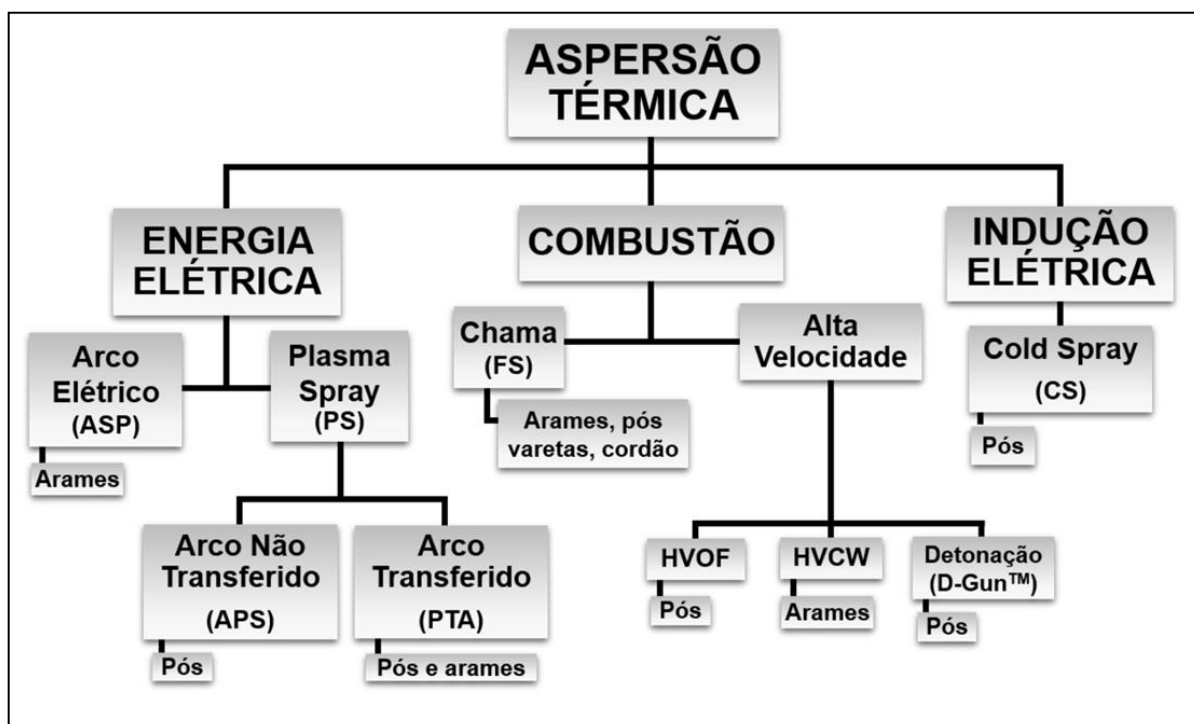
FONTE: UNGER (2003).

A camada por Aspersão Térmica é formada por múltiplos passes da tocha ou pistola sobre a superfície e pode ser feita com grande variedade de materiais, metálicos ou não metálicos. Na verdade, qualquer material que funde sem se decompor pode ser usado. No entanto, o processo de deposição pode modificar substancialmente a composição e a estrutura do material e como resultado apresentar camadas com microestrutura e propriedades extremamente variadas. Além disso, é um processo de natureza sinérgica, ou seja, existem diversas variáveis e componentes envolvidos que, quando atuando juntos e propriamente aplicados, produzem um efeito maior do que se considerados individualmente (TUCKER JR, 1994, LIMA; TREVISAN, 2002).

A invenção do primeiro processo de Aspersão Térmica, hoje chamado de *Flame Spraying* (FS) é atribuída a M.U *School of Switzerland* em 1911 e consistia em um processo de deposição com pó. A partir do primeiro processo muitas variantes foram desenvolvidas incluindo *wire spraying* (FS com arame, 1913), *detonation gun* (D-GUN, 1955), *plasma sprayng* (ASP, 1962), e *high velocity oxy fuel* (HVOF, 1958). Mais recentemente foi introduzido a essa classificação os processos *Combustion-arc* e de *Cold Spray* (CS) também chamado de *Cold Gas Spraying* (CGS). O processo de *Combustion-arc* deriva dos processos a arco elétrico e chama de elevada velocidade (PAREDES, 2012). No processo CGS as partículas de pó sólidas são aceleradas em velocidades supersônicas por um jato de gás utilizando esta energia cinética para propelar as partículas ao substrato (SINGH et al., 2011, MORIDI, 2014).

As variações básicas do processo de Aspersão Térmica ocorrem no tipo dos materiais utilizados, no meio de aquecimento e no método de propulsão dos materiais para o substrato. Com relação à formação da tocha os processos podem ser por combustão de gases, por arco elétrico ou por plasma (TUCKER JR, 1994). Uma classificação dos processos atuais esta apresentada no diagrama da FIGURA 23.

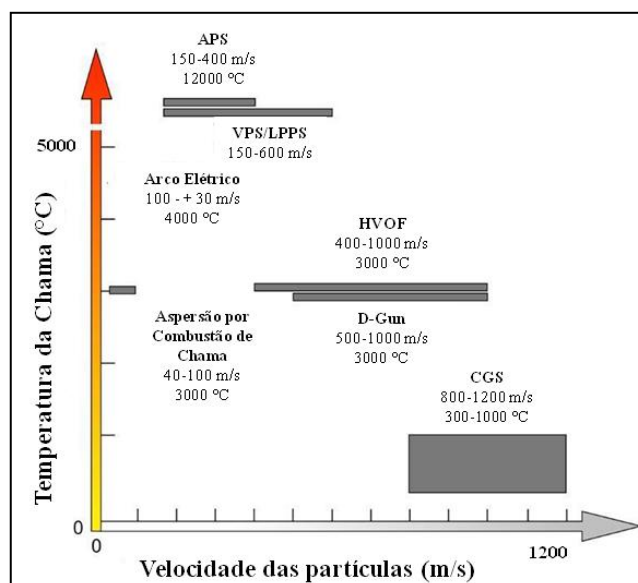
FIGURA 23 - CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS ATUAIS DE ASPERSÃO TÉRMICA - DIAGRAMA DOS PROCESSOS ATUAIS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: CLASSIFICAÇÃO LABATS - UTFPR Adaptada por BAVARESCO (2016).

Uma vez que a camada é construída a partir da interposição das lamelas, a velocidade de aplicação tem um fator importante na obtenção de camadas com estrutura densas. A velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo de nitrogênio + propagação da chama) pode alcançar até  $1200 \text{ ms}^{-1}$  dependendo do processo utilizado. Os processos de maior velocidade são chamados supersônicos. Velocidades maiores alcançadas pelas partículas aumentam a densidade da camada. Assim, velocidades menores apresentam maior porosidade. A FIGURA 24 mostra os parâmetros de temperatura e velocidade de aplicação para alguns dos processos de aplicação.

FIGURA 24 - RELAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA ALGUNS DOS PROCESSOS DE APLICAÇÃO



FONTE: Adaptada de OKSA (2011).

A maior vantagem do processo AT é a grande variedade de materiais que podem ser utilizados para produzir a camada. A segunda maior vantagem é a habilidade que a maioria dos processos de aspersão térmica tem de aplicar uma camada sem aquecer significativamente o substrato. A terceira vantagem é a possibilidade de recuperar, em muitos casos, uma camada danificada sem perder as propriedades ou alterar as dimensões da peça. A maior desvantagem é que somente pode ser depositada a camada onde a pistola ou a tocha pode "ver". Isto é, possui limitação de aplicação em cavidades muito pequenas ou profundas onde a tocha ou a pistola não podem penetrar.

O processo de Aspersão Térmica encontra diversas aplicações científicas e industriais. Dentre elas pode-se citar: recuperação de peças; proteção contra desgaste/fricção; proteção contra corrosão/oxidação; revestimento para barreira térmica; condutores térmicos, condutores elétricos ou resistores, etc., em todo tipo de indústria incluindo aeroespacial, implementos agrícolas, automotiva, metalurgia primária, papel, produção de óleo e gás, química e biomédica. Revestimentos depositados por AT podem apresentar proteção contra corrosão por mais de 20 anos sem manutenção ou por mais de 40 anos com pequenas manutenções (TUCKER JR, 1994; UNGER, 2003; MENDES, 2010).

A seleção do método apropriado de AT depende de diversos fatores como o material de revestimento, os requerimentos de desempenho do revestimento, o tamanho e a facilidade de transporte do substrato.

#### 2.4.1 Aspersão Térmica Por Chama A Pó - FSp

Dentre os processos de Aspersão Térmica apresentado no diagrama da FIGURA 23, o mais antigo e mais utilizado é o de Chama a pó (FSp) com gás oxi-acetileno devido a sua viabilidade como baixo custo, facilidade de utilização e possibilidade de depositar diferentes tipos de materiais.

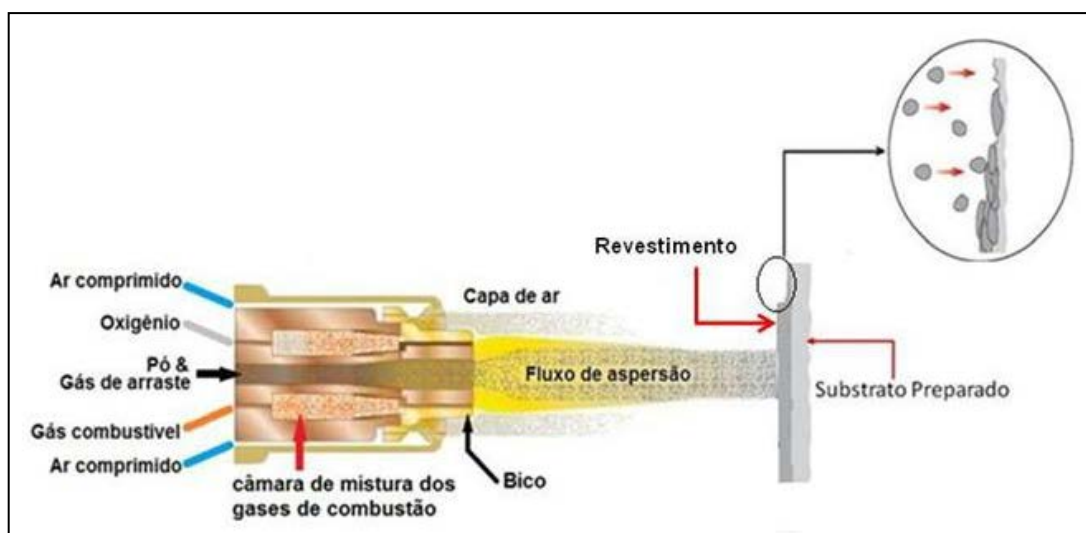
A técnica de Aspersão Térmica (FSp) utiliza o material de aporte na forma de pó e a energia química da combustão de gases combustíveis como fonte de aquecimento do material de deposição, enquanto, um jato de gás comprimido, normalmente inerte (nitrogênio ou argônio), pulveriza o pó através de uma pistola e acelera as partículas em direção ao substrato. A entrada de gás é axial e a alimentação do pó para a pistola pode ser por gravidade ou alimentador remoto, onde as partículas são carregadas com o gás de transporte e têm a mínima velocidade no momento do encontro com o substrato. A velocidade das partículas é relativamente baixa (menor que  $100 \text{ ms}^{-1}$ ) o que confere ao revestimento porosidade elevada e baixa resistência coesiva (ASM INTERNATIONAL, 2004; CANARIM; BIANCHI, 2011).

O pó de alimentação pode ser um metal puro, uma liga, um compósito, uma cerâmica, um carboneto, um polímero ou qualquer combinação destes. Com taxa de alimentação que pode variar de 50 a 100 g/min (exceto para metais com ponto de fusão muito reduzido, permitindo a deposição em taxas significativamente maiores) e com taxa de fluxo de gás de transporte entre 3 a 5 L/min (ASM ITERNATIONAL, 2004; PAWLOWSKI, 2008a; PAREDES, 2009).

Muitas pistolas de FSp podem ser adaptadas para utilizar uma grande combinação de gases com finalidade de obter um balanço entre o custo e as propriedades da camada requerida. Tochas oxi-acetilênicas são mais comuns, porém gases como propano, metilpropano-acetileno e hidrogênio, também em mistura com oxigênio, são utilizados para formação da chama quando se deseja maiores temperaturas de combustão. A razão entre os gases pode variar para obter atmosfera mais redutora (rica em combustível) ou mais oxidante

(rica em oxigênio). A FIGURA 25 mostra de modo esquemático o tipo de pistola que é utilizada para aplicação do pó.

FIGURA 25- DESENHO ESQUEMÁTICO DE UMA PISTOLA DE APLICAÇÃO DO PROCESSO FS



FONTE: Adaptado de NOVICKI (2008), OERLINKON METCO (2016) e BAVARESKO (2016).

As pistolas de AT possuem um sistema que mistura o gás combustível e oxigênio em proporções volumétricas precisas, para fornecer uma operação consistente. No bico da pistola (FIGURA 25) a temperatura pode chegar a 3100°C. A chama tem duas funções, sendo: 1) geradora de energia térmica, com a finalidade de fundir o material de aporte e 2) como geradora de energia cinética, de maneira a contribuir para o deslocamento das partículas de pó fundidas até o substrato.

Como resultado dos múltiplos passes da pistola sobre a superfície, que são feitos para obter a espessura desejada, ocorre à formação de um revestimento com estrutura lamelar heterogênea com inclusões de óxidos e presença de vazios, poros e partículas não fundidas ou pré-solidificadas (LIMA; TREVISAN, 2002; CAPRA; PAREDES, 2006, NOVICKI, 2008, MENDES, 2010).

#### 2.4.1.1 Parâmetros do processamento de Aspersão Térmica Chama a pó -FSp

As propriedades físicas dos revestimentos, especialmente as mecânicas, são fortemente influenciadas pelos parâmetros do processo de aspersão.

Partículas de pó injetado em chamas e jatos são submetidas à rápida aceleração e a forte aquecimento antes de entrarem em contato com o substrato. A microestrutura dos revestimentos e as suas propriedades dependem fortemente de todos os fenômenos que se produzem durante o voo das partículas, como a formação das lamelas através do impacto das partículas, fundidas no "voo", sobre a superfície do substrato. Simultaneamente, as características dos pós como forma, tamanho, densidade específica, pureza, etc., que dependem do processo de fabricação do pó, influenciam a morfologia. Ter conhecimento das interferências é importante para se obter revestimentos de melhor desempenho (PAWLOWSKI, 2008a, CUENCA-ALVAREZ et al., 2012)

O conhecimento das propriedades das chamas e dos jatos e as interações com as partículas pulverizadas é necessário. Parâmetros como as temperaturas de partículas e velocidades, são, atualmente, possíveis de serem medidos com exatidão. Códigos numéricos que permitem a modelação dos fenômenos das interações entre as partículas, jatos e chamas estão se tornando populares. Parâmetros como velocidade das partículas e temperatura da chama determinam a condutividade térmica e a viscosidade de fluxos de gás, o que influencia a transferência de movimento e calor entre o gás e as partículas. Estes dados são essenciais para a compreensão e modelação do movimento e do aquecimento das partículas na passagem pela chama. As distribuições espaciais resultantes são, em geral, independentes do tempo, isto é, não são estáveis ao longo do tempo. As instabilidades são intrínsecas a qualquer processo de aspersão e tem diferentes origens em diferentes tochas de aspersão (PAWLOWSKI, 2008a).

A utilização do processo adequado e da seleção de parâmetros, tais como temperatura da chama, gás de transporte, velocidade das partículas, distância pistola-substrato, pré-aquecimento e qualidade do substrato a ser revestido buscam o controle das heterogeneidades e aderência adequada às propriedades requeridas para o revestimento (UNGER, 2003, NOVICKI, 2008, PAWLOWSKI, 2008a). De acordo com Paredes (1998), além desses parâmetros, fluxo de oxigênio, fluxo de acetileno, pressão e fluxo de ar são de grande importância para controle dos processos de FSp.



A temperatura da chama tem um forte efeito sobre a condição do material na aspersão. Camadas de cerâmicas são normalmente produzidas utilizando o método de aspersão por plasma (ASP), enquanto materiais mais sensíveis a temperatura são preferencialmente produzidos pelo método de aspersão por chama (FS) que possui temperaturas menores. A temperatura e as características da chama dependem da pressão e da proporção da mistura combustível-oxigênio. As temperaturas aproximadas para combustão estequiométrica a 1atm para algumas combinações de gases estão mostradas na TABELA 5.

TABELA 5 - MÁXIMA TEMPERATURA DA FONTE DE CALOR

<b>Fonte de Calor</b>	<b>Temperatura aproximada (combustão Estequiométrica)</b>
Propano-oxigênio	2526°C
Gás natural-oxigênio	2538°C
Hidrogênio- oxigênio	2660°C
Propileno-oxigênio	2843°C
Metilacetileno/Propadieno-Oxigênio	2927°C
<b>Acetileno-oxigênio</b>	<b>3087°C</b>
Arco-plasma	2200 a 28000°C

FONTE: Adaptada de TUCKER JR (1994).

A composição da camada frequentemente é afetada pela reação com o gás do processo e a atmosfera que se forma enquanto o material é fundido. A mistura dos gases para produzir a combustão no bico da pistola permite apenas fundir o material, no entanto, quando ar ou oxigênio é utilizado no processo, óxidos do material podem ser formados em parte da camada. Para transferir as partículas do material contra o substrato se utiliza normalmente jato de ar comprimido que atomiza o material fundido e o projeta de encontro ao substrato obtendo assim, velocidades maiores de transferência. Quando necessário a obtenção de uma camada com menor quantidade de óxido pode ser utilizado gás de Nitrogênio ou Argônio.

Durante o trajeto de vôo as partículas reagem com a atmosfera de transferência afetando a composição química das camadas aspergidas podendo ocorrer a formação de óxidos ou nitretos, dependendo da natureza da partícula e do gás utilizado no transporte (ZHANG, 2006).

A oxidação durante o trajeto ("voo") afeta a morfologia, a composição química e a microestrutura das lamelas. Com isso, o contato entre elas fica prejudicado, afetando a aderência e propriedades do revestimento como potencial de corrosão e dureza (RODRIGUEZ, 2003, YIN et al., 2012). Rodriguez, *et al.* (2003) estudaram a influência do gás de transporte em revestimentos de alumínio depositados por AT pelo processo de arco elétrico e verificaram que o revestimento que utilizou ar comprimido como gás de transporte apresentou maior poder protetor contra corrosão marinha quando comparados com os gases de Nitrogênio e de Argônio.

Uma vez que a camada é construída a partir da interposição das lamelas a velocidade de aplicação tem um fator importante na obtenção de camadas com estrutura densas. A velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo de nitrogênio + propagação da chama) pode alcançar até 1200 m/s dependendo do processo utilizado. Os processos de maior velocidade são chamados supersônicos. Velocidades maiores alcançadas pelas partículas aumentam a densidade da camada. Assim, velocidades menores apresentam maior porosidade. A velocidade das partículas no FS com pó pode ser considerada baixa, quando comparado com outros processos de AT, com valores entre 30m/s e 100m/s (LIMA e TREVISAM, 2002). Esta baixa velocidade impõe um tempo maior de exposição ao ar durante a trajetória da partícula até a superfície a ser revestida e como consequência uma maior oxidação do revestimento. Os óxidos formados impedem que as partículas ancorem no substrato ou que partículas subseqüentes preencham os interstícios implicando em um nível maior de porosidade e perda de aderência. A utilização de ligas autofluxantes que contém elementos que reagem como o oxigênio ou com os óxidos presentes no pó, formando óxidos de baixa densidade, podem auxiliar na obtenção de revestimentos menos porosos e mais aderentes (NOVICK, 2008).

A distância de pulverização (pistola-substrato) é geralmente considerada como um dos parâmetros de controle para obter revestimentos densos. Em distância usual (100 a 200 mm), as partículas alcançam o substrato em estado plástico, e não líquido. Torres et al. (2009) observaram em um estudo de revestimento produzido por um compósito de Alumínio e Carbetto de Silício aplicado por FS que a parte exterior dos revestimentos foi melhor consolidada para a camada pulverizada em distância maior (200 mm) do que em distância mais curta (16 cm), apresentando uma redução na porosidade de 1,9% para menos de 0,75%

para os revestimentos pulverizados com 160 mm e 200 mm, respectivamente, obtendo valores de porosidade que são mais baixos do que os obtidos com outras técnicas.

O pré-aquecimento é utilizado para redução na tensão térmica residual favorecendo a adesão e coesão da camada (UNGER, 2003). Quando as partículas colidem com o substrato ocorre um resfriamento rápido seguido de uma contração do material depositado. Por outro lado, o substrato aquece devido à energia cinética do impacto e da transferência de energia da chama. Conseqüentemente, o pré-aquecimento pode reduzir as tensões opostas ou distribuí-las na interface revestimento-substrato.

A correta preparação do substrato requer especial atenção e pode determinar a qualidade do substrato.

#### 2.4.1.2 Preparação da superfície do substrato

A superfície do substrato deve ser preparada antes da aspersão para que a ligação entre a camada aspergida e o substrato não seja prejudicada por sujeira, oxidação, óleos ou impurezas. Além disso, é importante obter uma rugosidade adequada para melhorar a ancoragem da camada sobre o substrato. A correta preparação é uma influência crítica no sucesso da aderência da camada e compreende de várias etapas que são a limpeza e desengraxe, jateamento de abrasivo ou usinagem para obter a rugosidade adequada e pré aquecimento do substrato. Em alguns casos, pode ser utilizada camada de ligação sobre o substrato.

A limpeza pode ser quimicamente feita, nas partes que estão contaminadas ou impregnadas com sujeiras, óleos ou lubrificantes, através de desengraxe por vapor, desengraxe a quente, decapagem ácida ou utilizando solventes industriais. Outro método é a limpeza mecânica onde camadas com impurezas ou contaminações por óxidos, hidróxidos e sulfetos são removidas da superfície pela ação mecânica através de processos como escovação, raspagem, jateamento ou desbaste (LIMA; TREVISAN, 2002).

O jateamento, além de auxiliar na limpeza da peça, cria uma superfície irregular (rugosa). A rugosidade correta é de fundamental importância para que o pó aspergido seja adequadamente aderido no substrato.

Os padrões de limpeza na AT são determinados por normas como a ABNT NBR 4287/2002 Rugosidade de superfície, a Norma Sueca SIS 05 5900 (1967) - *Pictorial Surface*

*Preparation Standard for Painting Steel Surfaces* e pela equivalente norma americana NACE -*National Association of Corrosion Engineers*. De acordo com a norma ISO 8501-1 o grau de limpeza Sa é classificado como:

- Grau Sa1 - tratamento por jateamento abrasivo ligeiro - Norma NACE 4 - a superfície deve estar isenta de óleos, gorduras, sujeiras visíveis, carepa de laminação, ferrugem, tinta e matéria estranha de fraca aderência.
- Grau Sa2 - tratamento por jateamento abrasivo comercial - Norma NACE 3-quase toda a carepa de laminação, ferrugem e material estranho devem ser removidos. A superfície deve apresentar, então, coloração acinzentada.
- Grau Sa2.1/2 -tratamento por jateamento abrasivo ao metal quase branco - Norma NACE 2 - as carepas de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser removidos de maneira tão perfeita que seus vestígios apareçam somente como manchas tênues ou estrias.
- Grau Sa3 - tratamento por jateamento abrasivo ao metal branco - Norma NACE 1-as carepas de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser totalmente removidos. A superfície deve apresentar, então, coloração metálica uniforme (PAREDES, 2012).

Antes da aplicação do material, o substrato deve ser desgastado até o metal atingir o grau Sa3. Materiais abrasivos (18 a 24 *mesh*) como óxido de alumínio, granalha de ferro, carboneto de silício, escória de cobre e areia de sílica podem ser utilizados, porém o óxido de alumínio e o ferro, refrigerados, são os mais utilizados para preparação de superfícies para aspersão térmica. A usinagem por rosqueamento é muitas vezes utilizada em superfície cilíndrica para provocar rugosidade na superfície que será aspergida. Este processo permite uma excelente adesão da camada sobre o substrato. Quando o uso de fluido de corte é necessário para o desbaste, a peça deve ser desengordurada antes do jateamento abrasivo e da deposição do revestimento.

Através da rugosidade da superfície a aderência entre as partículas e o substrato aumenta devido às tensões superficiais de contração, que são formadas, do travamento das camadas e da descontaminação da superfície (SÁ BRITO, 2010). Além disso, uma superfície rugosa tem maior área superficial do que uma superfície polida, o que aumenta a área de

contato, zona ativa, das partículas com o substrato, criando mais pontos de ancoramento mecânico.

A rugosidade do substrato interfere nas forças de atrito entre o líquido e o substrato, dificultando o movimento do líquido sobre o substrato rugoso e interferindo na taxa de deformação das partículas. Rugosidades altas aumentam a espessura final das lamelas, pois dificulta o espalhamento da partícula, reduzindo, assim, a taxa de resfriamento. Por outro lado, uma baixa rugosidade dificulta a aderência da partícula no substrato (SOBOLEV; GUILMANY, 1999).

A rugosidade superficial é determinada pelo tamanho de grão da partícula do abrasivo, de modo que, a seleção da granulometria é fundamental para obter a rugosidade necessária para a ligação e pode ser limitado pela espessura do revestimento.

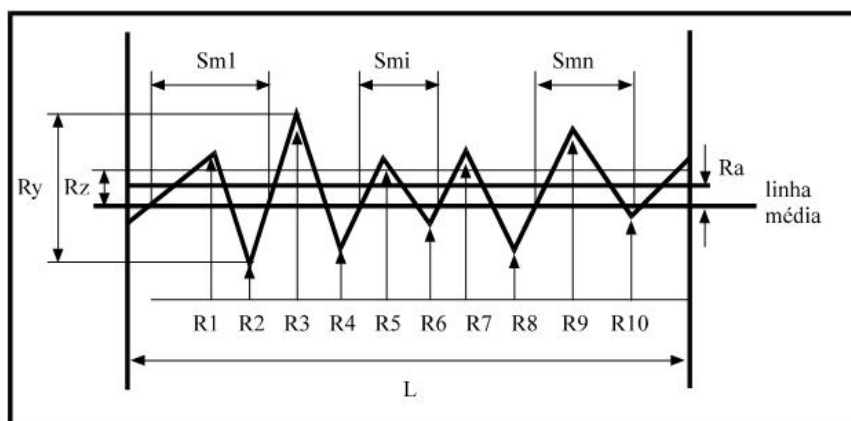
O método de medição da rugosidade mais adotado no Brasil é o sistema da linha média através da norma ABNT NBR ISO 4287: 2002. As medições tomam como base medidas verticais, horizontais e proporcionais, sendo:

- Desvio aritmético médio do perfil avaliado -  $R_a$ ;
- Altura das irregularidades de 10 pontos -  $R_z$ ;
- Altura máxima das irregularidades -  $R_y$ .
- Nas medições horizontais temos o espaçamento médio das irregularidades -  $S_m$ .

O padrão da Marinha Americana, MIL-STD-2138A, 2002 recomenda uma rugosidade entre 80-100  $R_y$  para revestimento de alumínio por FSp. Esta rugosidade permite obter valores aceitáveis de resistência a adesão que deve ter uma média acima de 13,8 MPa e todos os valores acima de 10,3 MPa. No entanto, Paredes; Amico; D'Oliveira (2006) em seu estudo, mostram que valores de  $R_y$  em torno de 50/60  $\mu m$  apresentam resistência a adesão superiores aqueles com  $R_y$  70/80  $\mu m$  para processos FS, ASP e HVOF, apresentando para o processo FS um acréscimo de 27% em revestimentos sem pré-aquecimento do substrato e 37% em revestimento com pré-aquecimento.

De acordo com Paredes, 1998 na AT são utilizadas principalmente as medidas  $R_y$  e  $S_m$ . Através da FIGURA 26 observa-se a característica da medição dos parâmetros acima comentados.

FIGURA 26 - PARÂMETROS DE RUGOSIDADE



FONTE: Adaptada de PAREDES; D'OLIVEIRA; AMICO (2006).

De acordo com Lima e Trevisan (2002), valores de rugosidade  $R_a$  entre 2,5 e 13  $\mu\text{m}$  estão entre os mais utilizados em aplicações típicas, e Paredes (2012) coloca que em rugosidade,  $R_a$ , acima de 10  $\mu\text{m}$  a força de adesão decresce. Um estudo de Sarikaya et al. (2005b) mostra que a rugosidade afeta a dureza e a porosidade do revestimento e conclui que maiores rugosidade do substrato reduzem a dureza e aumentam a porosidade obtendo uma melhor condição de dureza e porosidade para um revestimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  via APS em substrato de aço inoxidável, utilizando uma rugosidade superficial do substrato com  $R_a = 3,28 \mu\text{m}$  e um pré-aquecimento de 500°C.

Quando se deseja uma ligação mais forte do revestimento com o substrato, uma fina camada de material exotérmico e autoaderente, pode ser depositada por *spray*. Ligas de Níquel-Alumínio, Bronze-Alumínio, e Molibdênio são os materiais mais comuns para estas camadas de ligação.

O pré-aquecimento do substrato é a etapa final do preparo da superfície e pode retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato com a superfície auxiliando na ligação térmica. (LIMA; TREVISAN, 2002). Além disso, elimina condensações na superfície, proporciona queima e volatilização de graxas e óleos.

Embora o pré-aquecimento seja tecnicamente recomendado pelos seus benefícios, ainda existe discussão sobre a melhor temperatura para ser utilizada. Como exemplo, podemos citar estudos de Lyman (1979), que recomenda para deposição por FS de alumínio sobre o aço uma temperatura de 270 a 370°C enquanto, Paredes; Amico; D'Oliveira (2006),

em estudo mais recente com o mesmo material, recomenda pré-aquecimento de 120°C e mostram, ainda, que a menor rugosidade, associada com o pré-aquecimento do substrato, melhoram significativamente o efeito molhamento, permitindo uma atuação mais forte do mecanismo de ancoramento mecânico da partícula no Substrato.

#### 2.4.1.3 Estrutura e características do revestimento por AT Chama Pó (FSp)

As propriedades de um revestimento aspergido estão diretamente relacionadas com a microestrutura da camada formada, a adesão no substrato, a coesão interna entre as partículas depositadas e dependem das energias térmicas e cinéticas que estão envolvidas no processo e da atmosfera que envolve as partículas durante a trajetória até o substrato.

Revestimentos são construídos a partir das partículas individuais que atingem o substrato. As partículas podem ser total ou parcialmente fundidas ou estar no estado sólido no momento do impacto. As partículas que chegam no estado sólido ou não aderem ou formam ligações fracas com o substrato e com revestimento. Essas partículas, normalmente não são desejadas porque pioram as propriedades mecânicas do revestimento. No início do revestimento as partículas impactam diretamente sobre o substrato. Os fenômenos que ocorrem nesta fase determinam a aderência do revestimento no substrato. As partículas fundidas se deformam, tornam-se lamelas e solidificam de forma colunar ou na forma de pequenos cristais equiaxiais. A pistola de pulverização se move sobre o substrato e a camada do primeiro passe é composta normalmente por 5-15 lamelas sobrepostas, dependendo dos parâmetros de processamento, tais como taxa de alimentação, distância de pulverização, tamanho de partículas e velocidade linear da pistola. Os fenômenos que ocorrem dentro da camada determinam o tamanho e a estrutura das lamelas, a formação de porosidade e a formação de microtrincas. A pistola de pulverização retorna depois de um pequeno tempo, dependendo do tamanho da peça de trabalho, ao mesmo local. Enquanto isso, a superfície da camada é submetida à ação do meio ambiente, isto é, a oxidação (em metais e ligas) e ao resfriamento (PAWLOWSKI, 2008b).

A fusão das partículas ocorre, muitas vezes, em tempos bastante curtos (alguns milésimos de segundos) e sua solidificação em tempos mais curtos ainda com grandes gradientes de temperatura e taxas de resfriamento na ordem de  $10^6$ - $10^9$  K s<sup>-1</sup> para metais,

resultando, algumas vezes, em fases amorfas ou metaestável (FAUCHAIS et al., 2010; ASM INTERNATIONAL, 2004, TUCKER JR, 1994, LIMA; TREVISAN, 2007).

Este rápido resfriamento conduz à geração de tensões residuais, que podem no final, fazer com que o revestimento deslague. Durante a pulverização de uma camada de revestimento, a tocha também aquece, por convecção, o material anteriormente depositado. A espessura final do revestimento é alcançada com alguns passes da tocha e então o revestimento é resfriado até a temperatura ambiente. Esta última etapa da construção da camada é muitas vezes crucial, devido a geração de tensões térmicas que pode fazer com que todo o revestimento se desprenda do substrato (PAWLOWSKI, 2008; FAUCHAIS et al., 2010).

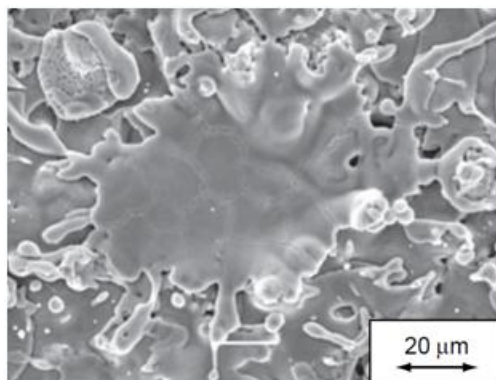
A deformação da partícula, associada com a sua solidificação, é o mais fundamental problema na aspersão térmica. A formação das lamelas das partículas amolecidas no momento do impacto com o substrato (ou com a camada depositada anteriormente) que está associada aos processos de deformação e de solidificação é dependente de fatores como: a) velocidade, tamanho e do estado da partícula (totalmente líquido, parcialmente líquido ou sólido); b) propriedades do material da partícula no estado líquido (viscosidade, tensão superficial, etc.); c) capacidade das partículas líquidas molhar o substrato ou a camada anterior (molhabilidade); d) gradiente de temperatura entre a partícula e o substrato (pré-aquecimento do substrato); e) rugosidade do substrato (PAWLOWSKI, 2008b).

Os processos de solidificação e deformação ocorrem mais ou menos simultaneamente. A temperatura na interface das partículas com o substrato no momento do impacto, designada temperatura de contato, influencia a adesão das lamelas e consequentemente, a aderência do revestimento no substrato. Durante a solidificação ocorre um fluxo de calor na direção da partícula para o substrato, mesmo que este esteja preaquecido. Os grãos são formados na interface do substrato, por ser uma região de menor temperatura, e avançam em sentido contrário ao fluxo de calor. Quanto maior for a área de contato interlamelar, mais rápido é o resfriamento (PAWLOWSKI, 2008b; PAREDES, 2012).

Quando uma partícula líquida impacta sobre uma superfície lisa e seca ocorrem menos respingos (salpicos) do que quando impacta sobre uma superfície rugosa (PAWLOWSKI, 2008b). O impacto cria uma onda de choque no interior das lamelas e no substrato então, o líquido começa a expandir radialmente (em forma de "flor" ao mesmo tempo em que ocorre a solidificação, para atingir a sua forma final semelhante a mostrada na FIGURA 27.



FIGURA 27 - MICROGRAFIA POR MEV DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DA SUPERFÍCIE DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO DE  $\text{TiO}_2$



FONTE: PAWLOWSKI ( 2008b).

Desta forma, a solidificação é o mecanismo de controle na formação das lamelas que dependem da molhabilidade das partículas no material do substrato, da resistência térmica do contato, do ângulo de pulverização, da oxidação das partículas ao respingar, do tamanho da partícula e da rugosidade e temperatura do substrato.

A molhabilidade afeta a área de contato entre as partículas líquidas e o substrato. Uma boa molhabilidade resulta em lamela na forma de "panquecas" ao invés de forma de "flor". Um molhamento ruim dá origem a formação de cavidades de gás (vazios) na interface entre as lamelas e o substrato (MOREAU et al., 1991; SOBOLEV; GUILMANY, 1999). O achatamento e espalhamento das partículas é dada pela interação entre energia cinética e as forças que se opõem no instante do impacto como a viscosidade, inércia e mais a energia superficial. Se ocorrer molhamento da superfície pela partícula há um retardamento viscoso que é resultante das tensões de cisalhamento interfaciais entre o material e a área atingida. Se não ocorre molhamento, as forças podem não contrabalancear a inércia e o achatamento prosseguirá até que seja criada uma superfície que possa absorver a energia cinética (PAREDES, 1998).

A microestrutura é também, afetada pela formação de óxidos que é determinada por quatro mecanismos diferentes: a fonte de calor; o gás de transporte; o ar do meio ambiente e a exposição ao ar das partículas ou camada já ancorada no substrato (RODRIGUEZ, 2003).

O mecanismo 1 ocorre devido aos gases da formação da chama no início do processo de fusão da partícula. O mecanismo 2 é do gás de transporte e é considerado o principal

mecanismo, onde, geralmente é utilizado ar comprimido (para FSp) que permite a reação entre a partícula e o oxigênio presentes nos gases de transferências. O segundo importante mecanismo é do ar do meio ambiente (mecanismo 3), que devido ao fluxo turbulento dos gases, envolve as partículas durante a transferência.

Os mecanismos 2 e 3 ocorrem durante o tempo que a partícula leva para chegar até o substrato (tempo de vôle, em  $\mu$ s). A oxidação neste tempo ocorre da superfície da partícula para o centro e depende da natureza e do tamanho da partícula. Partículas pequenas têm maior área superficial e oxidam mais rapidamente, com isso, possuem óxidos distribuídos por toda a partícula enquanto partículas maiores desenvolvem uma "concha" de óxido revestindo a partícula (RODRIGUEZ, 2003, DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006, YIN et al., 2012). O quarto mecanismo envolve as partículas já ancoradas e expostas ao meio ambiente até o próximo passe da pistola (ZIMMERMANN; KREYE, 1997).

Pode ocorrer oxidação na parte superior das lamelas no instante da solidificação antes da próxima partícula chegar, no entanto, de acordo com Guilemany (1999) é menos intensa do que a oxidação que ocorre durante o vôle da partícula. Os óxidos que crescem, devido ao mecanismo 4, interferem no espalhamento da partícula seguinte, além disso, por serem frágeis podem fraturar com o impacto da partícula seguinte (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

Os óxidos presente nas interfaces das lamelas reduzem consideravelmente a aderência e a ductilidade da camada, além de, gerar uma descontinuidade na composição química da superfície exposta aos ambientes corrosivos. Em alguns casos, os óxidos metálicos podem aumentar a resistência ao desgaste (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006) e a resistência a corrosão (RODRIGUEZ, 2003). Este processo de formação de óxidos também favorece ao aumento da porosidade.

Processos que fundem a partícula em aspersão formam camadas com maior presença de óxidos entre as lamelas, "vazios entre panquecas" e poros entre os óxidos. Conteúdo de óxidos adequados, na faixa de 2,5% a 3,0%, pode ser um importante aliado na proteção da corrosão em ambiente marinho de revestimentos de alumínio e não prejudicam a aderência (RODRIGUEZ, 2003). Quando os níveis de óxidos ultrapassam este percentual causam baixa passividade e corrosão por frestas, além de diminuir a adesão e coesão entre as lamelas.

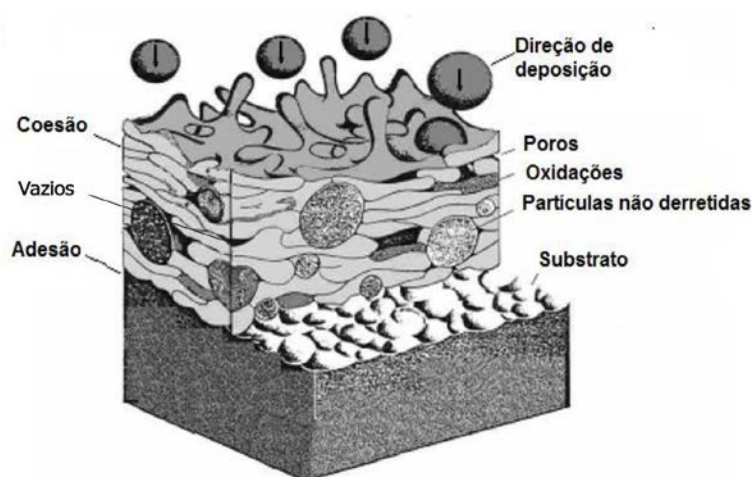
A velocidade linear é outro parâmetro importante na formação da morfologia da camada. Uma velocidade alta conduz a uma menor espessura, mas, por outro lado, a pistola

retorna rapidamente o que reduz o contato com o ambiente e consequentemente a oxidação das partículas já depositadas, além de reduzir as variações de temperatura. Se a velocidade linear é baixa, o revestimento cresce rapidamente, aumentando a diferença na temperatura entre a parte inferior e a superior e com isso geram maiores tensões residuais. Para Bernard e Fauchais (1990) velocidades altas proporcionam maior microdureza e eles associam este fato à maior dissipação de calor já que as espessuras das camadas de cada passe seriam menores. A dureza, apesar de não ser uma propriedade elementar de um material, tem grande influência prática, pois, pode ser correlacionada com outras propriedades como desgaste, fadiga e corrosão e pode servir como parâmetro indireto para fixação das variáveis de AT (PAREDES, 1998).

Devido a esses mecanismos e fenômenos a microestrutura do revestimento é muito complexa e mantém sua integridade pelo contato interlamelar das "panquecas" sobrepostas apresentando como características trincas (intra e inter lamelar), vazios, poros, óxidos e interfaces em diferentes escalas de comprimento.

Uma estrutura típica de revestimento aspergido por Chama a pó é mostrada na FIGURA 28.

FIGURA 28 - DESENHO ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA LAMELAR DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO



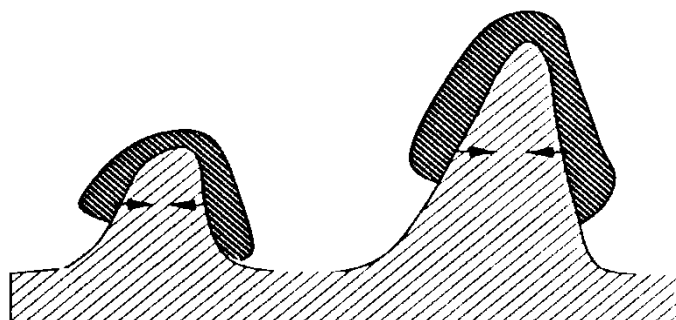
FONTE: MENDES (2010).

A adesão entre as partículas e a superfície do substrato pode ser considerada a propriedade essencial para um bom desempenho do revestimento e considera três mecanismos

fundamentais, de acordo com a natureza das forças atuantes: ancoramento mecânico, químico-metalúrgico e físico ou uma combinação destes e é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato antes e durante o processo, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, temperatura da tocha e velocidade de impacto das partículas no substrato (MENDES, 2010).

O ancoramento mecânico depende da rugosidade da superfície e se dá pela contração que ocorre no resfriamento das partículas fazendo com que ocorra aderência nas irregularidades da superfície (PAWLOWSKI, 1995, NOVICKI, 2008). A FIGURA 29 mostra uma representação esquemática do ancoramento mecânico. Existe uma faixa adequada no número de pontos de ancoragem, ou seja, rugosidade adequada, para se promover a excelente aderência que depende de uma relação entre o diâmetro da partícula e a amplitude dos picos-vaies ( $R_y$ ).

FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ADESÃO MECÂNICA DAS PARTÍCULAS NO SUBSTRATO IRREGULAR



FONTE: PAWLOWSKI (2008b).

O mecanismo químico-metalúrgico depende da natureza do material, da afinidade e facilidade de difusão atômica que o material tem com o substrato para formação de soluções sólidas e de compostos intermediários e também, do calor que é transferido da partícula para o substrato para promover uma microsoldagem (fusão localizada) (PAWLOWSKI, 2008b).

O mecanismo de aderência física é secundário e depende da ação das forças de *Van der Waals* para ocorrer a interação entre os átomos (PAWLOWSKI, 2008b). Uma perfeita limpeza na superfície do substrato é fundamental para que os mecanismos de aderência atuem satisfatoriamente (LIMA; TREVISAN, 2002; PAREDES, 2009).

Diferentes níveis de adesão, também, podem ser conseguidos variando o material de aporte, o gás de transporte e a preparação da superfície (PAREDES, 2009), bem como, o controle de poros, óxidos e impurezas que impedem que exista um contato completo entre as lamelas e o substrato.

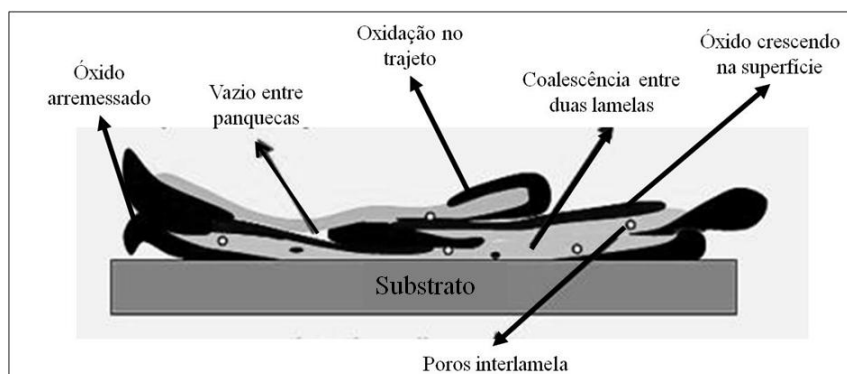
A presença de poros isolados ou interligados é outro fator importante a ser analisado em revestimentos. O processo FSp tem como característica a produção de revestimentos com uma faixa variável de porosidades, que têm um efeito direto sobre algumas propriedades físicas, tais como condutividade elétrica e térmica, coesão e aderência dos revestimentos. A quantidade de porosidade em um revestimento varia em função do processo de aspersão e da composição química do material, além de estar, também, associada aos parâmetros de processamento como temperatura da chama, que deve ser suficiente para que a partícula possa se deformar no choque com o substrato, velocidade das partículas para provocar compactação, reduzindo a porosidade e aumentando a coesão, além do gás de transporte, distância da pistola-substrato, ângulo de aspersão e da qualidade do substrato a ser revestido (PAREDES, 2012).

Camadas mais densas (menos porosas) podem ser obtidas utilizando nanomateriais que quando fundidos enchem os poros entre partículas (SKANDAN et al., 2001).

Para algumas aplicações uma porosidade mais elevada é requerida, por exemplo, para revestimentos por barreira térmica (TBC) ou para prótese de ossos. Isto porque, reduz a condutividade térmica e, conseqüentemente, a transferência de calor, além de facilitar a biocompatibilidade por permitir a osteointegração entre os poros do revestimento (DORFMAN, 2002a, LIMA; MARBLE, 2007). Para Lima e Trevisan (2002) a presença de certo grau de porosidade podem inibir o crescimento e propagação de trincas no revestimento. No entanto, para a maioria dos revestimentos para proteção contra a corrosão, porosidades contínuas e interligadas (passantes ou permeáveis) são indesejáveis, pois permitem que o meio corrosivo penetre até o substrato. Um processo otimizado (ajuste correto dos parâmetros) pode levar a um nível inferior de poros (TUCKER JR, 1992, PAREDES, 2009).

A FIGURA 30 mostra a interferência dos óxidos na superfície do revestimento.

FIGURA 30 - ESQUEMA DO EFEITO DOS ÓXIDOS NO REVESTIMENTO FORMADO



FONTE: Adaptada de DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG ( 2006).

Poros e óxidos entre panquecas em revestimento por FSp atuam como bloqueios ao fluxo de calor no resfriamento (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006).

A temperatura da partícula durante a solidificação determina a aderência do revestimento no substrato. Por outro lado, a cinética da solidificação e o resfriamento determinam o tamanho dos cristais influenciando nas propriedades mecânicas e elétricas do material. A superfície de contato inferior da lamela serve como dissipador de calor e a nucleação dos cristais começam a partir dessa superfície (PAWLOWSKI, 2008b).

Durante o processo de aspersão térmica ocorre um aumento da temperatura do substrato, mesmo que este esteja inicialmente a temperatura ambiente. Isto ocorre devido troca de energia entre a partícula e o substrato durante os vários passes na formação do revestimento. A variação da temperatura depende do tamanho da área de aplicação, da espessura final desejada, da velocidade linear (de avanço da pistola) e da espessura do substrato (ZHAN et al, 2012). Este gradiente térmico entre o substrato e o revestimento é maior para revestimentos espessos.

De acordo com Fauchais et al. (2010) entre os parâmetros de aplicação, a temperatura do substrato parece desempenhar o mais importante papel na formação das lamelas. Quanto mais baixa for a temperatura do substrato, mais irregular é a morfologia das lamelas. No entanto, a uma dada temperatura, chamada de temperatura de transição (TT), a morfologia das lamelas é cilíndrica na forma de disco ("panquecas"), com maior área de contato com o substrato e, conseqüentemente, maior aderência. Se o aquecimento do substrato for demasiado alto, uma camada de óxido é formada alterando as características do substrato e as

"panquecas" apresentaram uma aderência fraca, ou até mesmo, não serão aderidas. Esta TT depende do material do substrato e do pó aspergido.

Além da influência na aderência, o pré-aquecimento, devido ao contato entre as "panquecas", afeta, também, a porosidade, a resistência a corrosão, a quantidade de óxidos formados, a tensão residual entre a camada e o substrato e a resistência térmica de contato entre a partícula e o substrato (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2006). Além disso, o pré-aquecimento tem efeito sobre a molhabilidade da partícula aspergida. Paredes, Amico e D'Oliveira (2006) estudaram a interferência da rugosidade e do pré-aquecimento na aspersão térmica do alumínio em processo por FS arame e verificaram que o pré-aquecimento tem efeito maior do que a rugosidade na molhabilidade da partícula o que promove um aumento na adesão no substrato, além de mostrar "panquecas" em disco, mais homogênea, com menor quantidade de poros e salpicos e melhor acomodada na rugosidade do substrato.

Silva (2016) estudou a influência da temperatura de pré-aquecimento na morfologia da "panqueca", na formação de óxidos e na porosidade do revestimento de aço inoxidável duplex, sobre substrato de aço depositado por FS arame e verificou que para maiores temperatura de pré-aquecimento (acima de 450°C) as lamelas se espalham melhor sobre a superfície do substrato, fragmentam menos e tendem a ser mais alongadas e estreitas em relação a deposição sem pré-aquecimento do substrato. Além disso, apresenta uma menor porosidade em temperaturas de pré-aquecimento próximas a 300°C devido a melhor molhabilidade obtidas pelas partículas durante a colisão que reduz a quantidade de respingos das próprias partículas. Em pré-aquecimento acima de 450°C aumenta a quantidade de óxidos devido ao quarto mecanismo (exposição ao ar das partículas ou camada já ancorada no substrato).

A vida útil do revestimento é proporcional ao massa do revestimento por unidade de área. Para se obter uma vida útil muito longa ou em condições altamente corrosivas, é possível aumentar a espessura do revestimento para ampliar a proteção contra a corrosão. Os revestimentos de zinco ou de alumínio pulverizado podem ser aplicados em espessuras que variam entre 50 e 500  $\mu\text{m}$ . Camadas menores que 150  $\mu\text{m}$  são consideradas fundamentais na obtenção de níveis baixos, abaixo de 5%, de porosidade. Porém, se a espessura da camada for muito baixa podem apresentar partes não revestidas que ficam mascaradas durante a aplicação do material. Por outro lado, espessura do revestimento muito alta pode não ser homogênea nas diferentes regiões da estrutura. A espessura do revestimento do metal pode ser controlada de

acordo com o grau de proteção requerido. Áreas de descontinuidade do revestimento ou espessura insuficiente podem ser facilmente corrigidas por uma aplicação adicional. (UNGER, 2003, PAREDES; CAPRA, 2006).

A escolha da espessura da camada depende da finalidade, a qual, o revestimento está sendo preparado e a espessura mínima deve garantir o desempenho adequado. A máxima espessura é determinada pelo custo do revestimento e muitas vezes por questões técnicas, onde, dependendo do material, podem gerar tensões ocasionando trincas ou ruptura da camada.

## 2.5 REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

### 2.5.1 Revestimentos de Aluminetos de Ferro

Revestimentos de FeAl (Fe-24Al% massa) foram aplicados com sucesso por Totemeier et al.(2010) em substratos de aço utilizando aspersão térmica por HVOF e APS em velocidades de pulverização das partículas, variando de  $540 \text{ ms}^{-1}$  a  $700 \text{ ms}^{-1}$ . Com isso revestimentos aderentes foram produzidos sem ou com baixa porosidade. Maiores velocidades das partículas resultam em microestruturas de revestimento com teores de óxido e porosidade inferiores. As tensões residuais em revestimentos FeAl são compressivas e aumentam com o aumento da velocidade das partículas aspergidas devido ao aumento do efeito *peening* transmitida pelas partículas da pulverização. A dureza e módulo elástico desses revestimentos também se elevam com o aumento da velocidade da partícula, mais uma vez devido a um aumento do efeito *peening*.

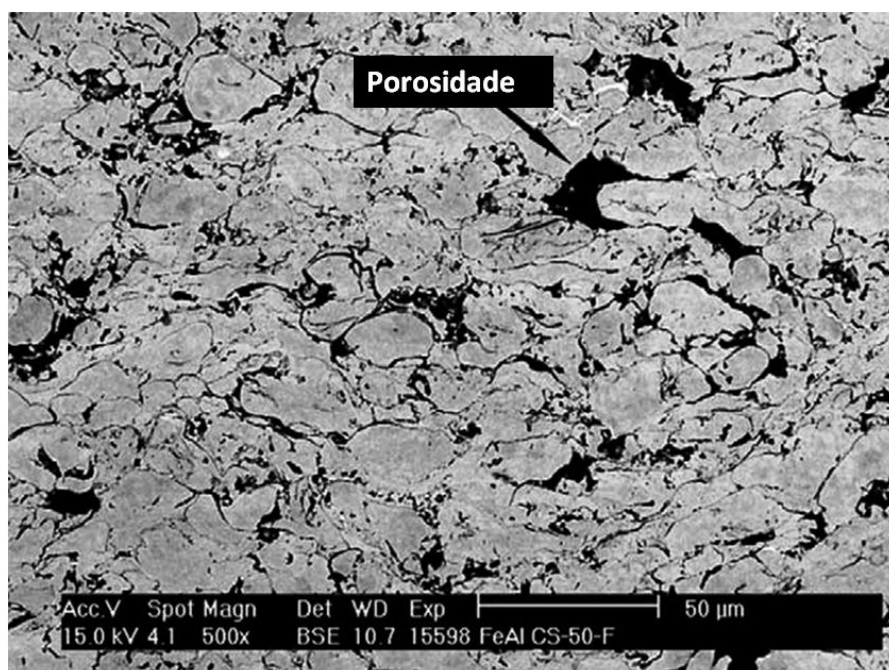
Ji, Grosdidier e Liao (2002) compararam a dureza e a porosidade de revestimentos de FeAl com pó atomizado micrométrico e com pó moído nanométrico. Observações microestruturais mostram características análogas (boa densidade e adesão ao substrato) para ambos os tipos. O revestimento com pó nanoestruturado, obtido por moagem, apresentou fase FeAl desordenada e ficou 35% mais duro quando comparada com tamanho de pó convencional (tamanho micrométrico) contendo fases bem ordenada de FeAl e Fe<sub>3</sub>Al. Em outro trabalho os mesmos autores compararam a microestrutura e dureza de revestimentos obtidos por aspersão de Fe<sub>3</sub>Al com várias espessuras: com 5mm e com 300  $\mu\text{m}$  produzidos por HVOF com pó moído e revestimento de 5 mm com pó atomizado por APS, mostrando que



ambas as espessuras depositadas por HVOF apresentaram estrutura semelhantes com partículas parcialmente fundidas, porém, a espessura de 5mm acumulou maiores tensões em regiões próximas a 2mm. Enquanto que o revestimento aspergido por APS de micropartículas atomizadas foi mais efetiva na obtenção de maiores espessuras.

Revestimentos depositados por HVOF para composição de Fe-24,1Al-0,5Mo-0,1Zr (% massa o que significa Fe-40Al em % at.) foram feitos por Totemeier et al. (2010) para verificar a eficácia deste processo na obtenção de revestimentos aderentes e com baixos teores de óxido e porosidade. Os resultados obtidos mostram melhorias em termos de dureza e resistência a trincas e a adesão para maiores velocidade da partícula. Uma estrutura típica desses revestimentos está mostrada na FIGURA 31.

FIGURA 31- MICROESTRUTURA TÍPICA DE REVESTIMENTO DE FeAl PRODUZIDO POR HVOF COM VELOCIDADE DE PARTÍCULAS DE  $540 \text{ ms}^{-1}$



FONTE: PITHAWALLA; DEEVI; EL-SHALL (2002)

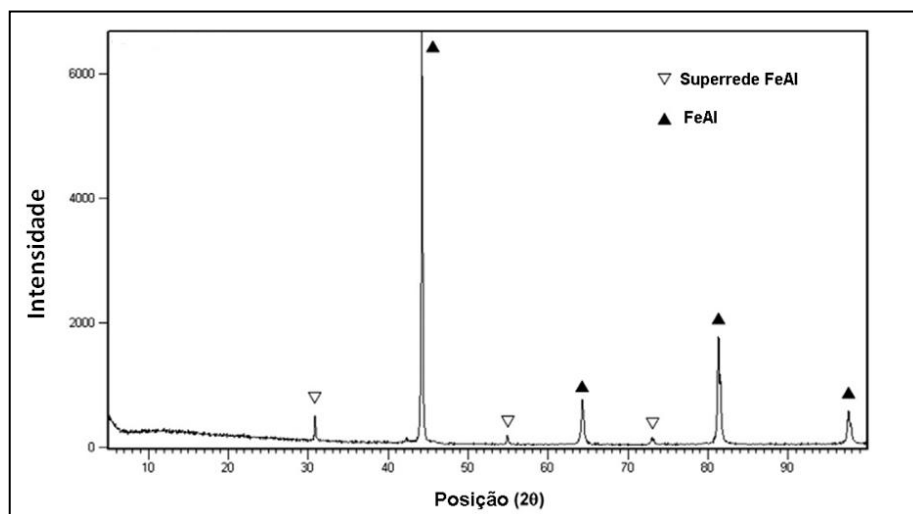
Estudos indicam que o sucesso da deposição de camadas de FeAl é altamente dependente da temperatura do gás no processo. Parâmetros de pulverização devem ser cuidadosamente selecionados de modo a alcançar a ligação adequada.

De acordo com Cinca, Lima e Guilemany (2013) um dos desafios para aplicação de revestimentos de aluminetos de ferro por Chama é manter a estrutura cristalina ordenada

desse material em todo o revestimento de modo a garantir as propriedades da fase. Revestimentos aplicados por HVOF mostram áreas ordenadas e desordenadas. As propriedades mecânicas, também desempenham um importante papel na adesão das primeiras partículas e influenciam na deformação no impacto das partículas seguintes. A temperatura das partículas é uma importante aliada para obter revestimentos mais aderentes e estáveis. No entanto, partículas mais finas deformam menos devido ao resfriamento rápido permitindo menos amolecimento térmico. Não só a temperatura da partícula é importante, como também do substrato que pode ser alterada com a distância de aplicação ou com pré-aquecimento. (CINCA; LIMA e GUILMANY, 2013).

Em um estudo com  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , Cinca et al. (2015) utilizaram pó atomizado com tamanho de partícula micrométrico para depositar por *Cold Spray*. A FIGURA 32 mostra o difratograma do pó utilizado por eles.

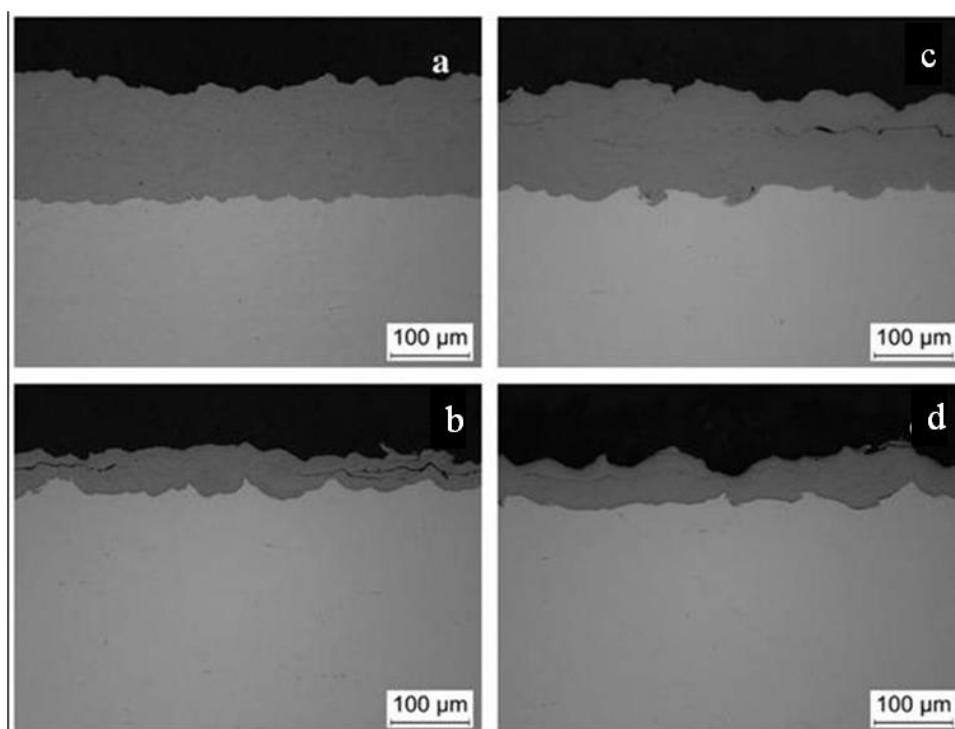
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PÓ DE  $\text{FeAl}$  OBTIDO POR ATOMIZAÇÃO



FONTE: CINCA et al. (2015)

Utilizando partículas com tamanhos de 25-38  $\mu\text{m}$  e 45-53  $\mu\text{m}$ , Cinca et al. (2015) verificaram a influência da distância de aplicação e o resultado está mostrado na FIGURA 33.

FIGURA 33 - SECÇÃO TRANSVERSAL DE DOIS REVESTIMENTOS DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$  SOBRE AÇO INÓX APLICADA POR *COLD SPRAY*



FONTE: CINCA et al. (2015).

LEGENDA: (a) e (c) em distâncias curtas  
(b) e (d) distâncias médias com partículas de 45-53 µm

Cinca; Lima e Guilemany (2015) mostraram que o revestimento de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  é sensível a parâmetros como distância de pulverização e velocidade de deslocamento. Condições que aumentam a temperatura do substrato, ou seja, menor distância e menor velocidade de avanço geralmente levam a uma melhor ligação e menor fraturamento do revestimento o que implica em maior eficiência de deposição. Melhor coesão e uniformidade de camada são conseguidas com curtas distâncias de pulverização. Para maiores distâncias as partículas chegam mais frias ao substrato o que pode não apresentar deformações suficientes na partícula para estes compostos. Uma vez que a taxa de alimentação foi a mesma, qualquer alteração na espessura é atribuída a distância de pulverização, a temperatura do substrato e ao tamanho a partícula.

Com relação ao tamanho da partícula o estudo verificou que as partículas menores chegam mais frias, mas com maior velocidade do que as maiores. Assim, a taxa de deformação após o impacto é maior para tamanhos menores.

Considerando a taxa de deformação crítica, acima da qual as fases intermetálicas tenderiam a fratura, combinados com temperatura de impacto de partículas significativamente mais baixo, as partículas menores fraturaram em pequenos fragmentos enquanto as partículas mais grosseiras exibiram principalmente craqueamento ao longo de toda a partícula. A trinca na superfície de topo, da quarta camada de revestimento, parece ser menos afetada pelas propriedades do substrato. Assim, as condições para formar de um revestimento de FeAl por *cold spraying* depende dos parâmetros de processo e do tamanho das partículas. Melhor condição acontece em temperaturas maiores com maior taxa de deformação.

Partículas menores em distâncias menores obtiveram melhor coesão e adesão. Com relação aos parâmetros de aplicação os revestimentos mostraram ter melhor desempenho em taxas maiores de aplicação.

Não só a temperatura da partícula é importante, como também do substrato que pode ser alterada com a distância de aplicação. Partículas menores em distância menores obtiveram melhor coesão e adesão. Com relação aos parâmetros de aplicação os revestimentos mostraram ter melhor desempenho em taxas maiores de aplicação. (CINCA; LIMA; GUILMANY, 2013)

### 2.5.2 Revestimentos de Alumínio

Os revestimentos de alumínio são utilizados principalmente na proteção contra a corrosão e as principais características e propriedades requeridas para esta finalidade são aderência, porosidade, oxidação do alumínio, espessura, dureza e integridade da camada (PAREDES, 1998).

No caso de revestimentos de Al, a distância da pistola/substrato é um parâmetro fundamental no controle de porosidade passante dos revestimentos de Al. A existência de poros passantes permite que o agente corrosivo possa chegar até o substrato. Como a porosidade é inerente ao processo na aspersão térmica, podem-se utilizar métodos para redução do nível de porosidade na superfície como selagem com resina sintética para impregnação ou vedação dos poros, tratamento mecânico com *shoot peening*, ou tratamento térmico superficial (PAREDES; CAPRA, 2006).

A escolha da espessura do revestimento de Al é um fator importante para revestimentos de proteção catódica, que devem ser aplicados com espessura suficiente para

eliminar poros interconectados à base. Normalmente, nestes casos, são utilizados revestimentos mais espessos (250-500  $\mu\text{m}$ ) (WELDING INSTITUTE, 1969 apud de PAREDES, 1998). A Norma Swedish Standard SIS 0559900/1967 aceita que espessuras acima de 230  $\mu\text{m}$  não há porosidade passante.

Em distâncias usuais de aspersão, a estrutura do revestimento de Alumínio revela que as partículas chegam ao substrato em estado plástico e não na forma líquida. Neste sentido, a oxidação não contribui para favorecer a aderência da camada por meio da elevação do valor de energia, pelo contrário, a formação da película de óxido em torno das gotas metálicas, resulta em uma fase não metálica que pode impedir reações mecânicas ou químicas entre as partículas (TOMASELLI, 1965 apud de PAREDES, 1998).

De acordo com Paredes (1998), devido ao alto ponto de fusão do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2046 °C) ele não existe na fase líquida do processo de FS, mas envolve a gota líquida com uma concha sólida, que se rompe por ocasião da incidência sobre o substrato prejudicando a aderência com o substrato o que explica a relativamente fraca força de aderência do processo por FS.

Os parâmetros característicos da aplicação de revestimentos de alumínio pelo processo FSp são: velocidade de transferência de partículas entre 30-150 m/s; teor de óxido entre 0,4 e 10%; porosidade de 5 a 15% e aderência de 4 a 20 MPa (PAREDES, 1998).

### 2.5.3 Revestimento com pós nanométricos

A tecnologia, microestrutura e propriedades de revestimentos nanoestruturados obtidos utilizando diferentes materiais incluem a composição do pó aglomerado de nanocristais. Algumas propriedades químicas, mecânicas e elétricas dependem dos parâmetros do processo de aplicação do revestimento. Os nanocristais podem se encontrar dentro de partículas convencionais (KRASNOWSKI; KULIK, 2007), nanoestruturadas (WANG et al., 2009) ou ainda serem formadas no processo de revestimento pela recristalização de partículas micrométricas (JI et al., 2005).

Uma vez que os nanopós não podem ser diretamente aplicados por processo de AT (não atinge velocidade e o trajeto devido a baixa massa, acarretando entupimento nos dutos e injetor da pistola) uma das técnicas utilizadas é a deposição de líquido utilizando uma bomba pneumática para pressurizar o líquido no injetor da pistola. Este método envolve a preparação de suspensão de partículas que pode ser em meio aquoso ou com solventes (álcool, acetona,

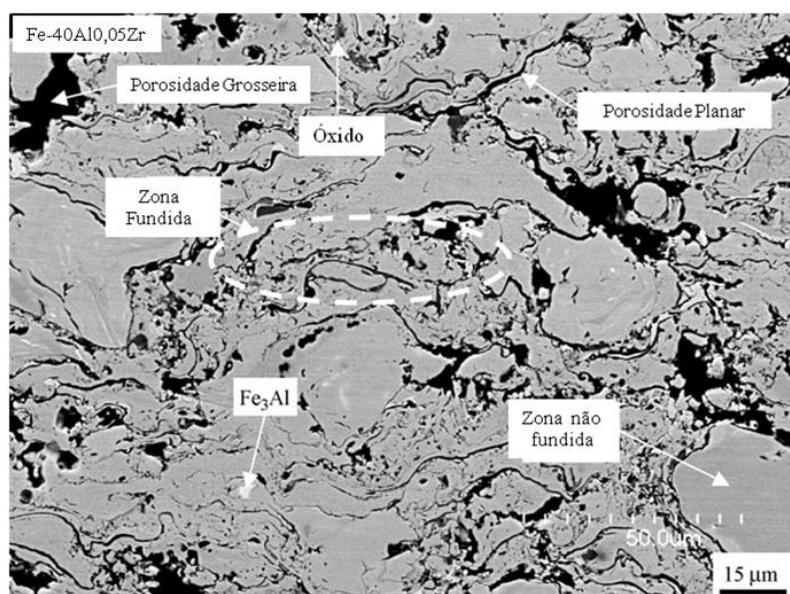
etc.) e equipamento preparado para esta finalidade, incluindo o bocal adaptado e um sistema de atomização da suspensão. O líquido é carregado através da pressão dos gases (JAWORSKI et al., 2007, PAWLOWSKI, 2008a). No entanto o método mais utilizado para revestimento nanométricos é através da deposição de aglomerados nanoestruturados de pós.

Considerável progresso no entendimento básico de revestimento nanoestruturado tem sido feito, porém, a transição da ciência básica para aplicação tecnológica tem sido lenta. Uma das razões para isso é que criar filmes finos ou pó em nanoescala tem sido relativamente fácil, enquanto que obter *bulk* ou revestimentos mais espessos tem apresentado maiores dificuldades. Muitas técnicas de deposição têm sido usadas para produzir filmes e revestimentos e o processo de AT de pós nanocristalino com espessura típica (100-300  $\mu\text{m}$ ) tem obtido sucesso (JI et al., 2005). Uma das técnicas mais utilizadas é pelo processo HVOF. Revestimentos de nanopartículas de pós moído foram aplicados por HVOF como ligas a base de Ni (LEE; LIN, 1999), de WC/Co (SKANDAN et al, 2001) e FeAl (JI et al., 2005).

Revestimentos com Aluminetos de ferro do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -0,05Zr nanoestruturados depositados por HVOF foram estudados por Ji et al. (2005) utilizando uma camada de interface de Ni-Al para melhorar a aderência.

A FIGURA 34 mostra o revestimento obtido no estudo.

FIGURA 34 - MICROGRAFIA POR MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS ALUMINETO DE FERRO DEPOSITADA POR HVOF

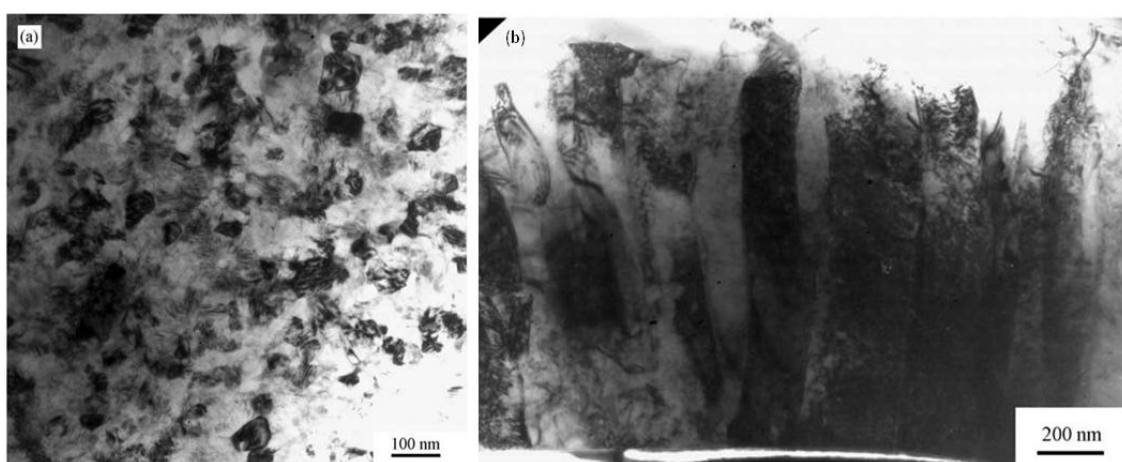


FONTE: JI et al. (2005).

Utilizando a camada de interface Ji et al. (2005) obtiveram um revestimento com 5mm de espessura. O revestimento apresentou dois tipos de morfologia de nanogrãos: cristalitos nanométricos de forma equiaxiais formados pela recristalização das lamelas não fundidas e cristalitos colunares do rápido resfriamento de lamelas fundidas.

A FIGURA 35 apresenta uma ampliação feita por MEV da microestrutura do revestimento de alumineto de ferro nanométrico estudada por Ji et al (2005).

FIGURA 35 - IMAGEM DE MET MOSTRANDO (a) ZONA DE NANOGRÃO EQUIAXIAIS E (b) ZONA DE NANOGRÃO COLUNAR DE REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS POR HVOF

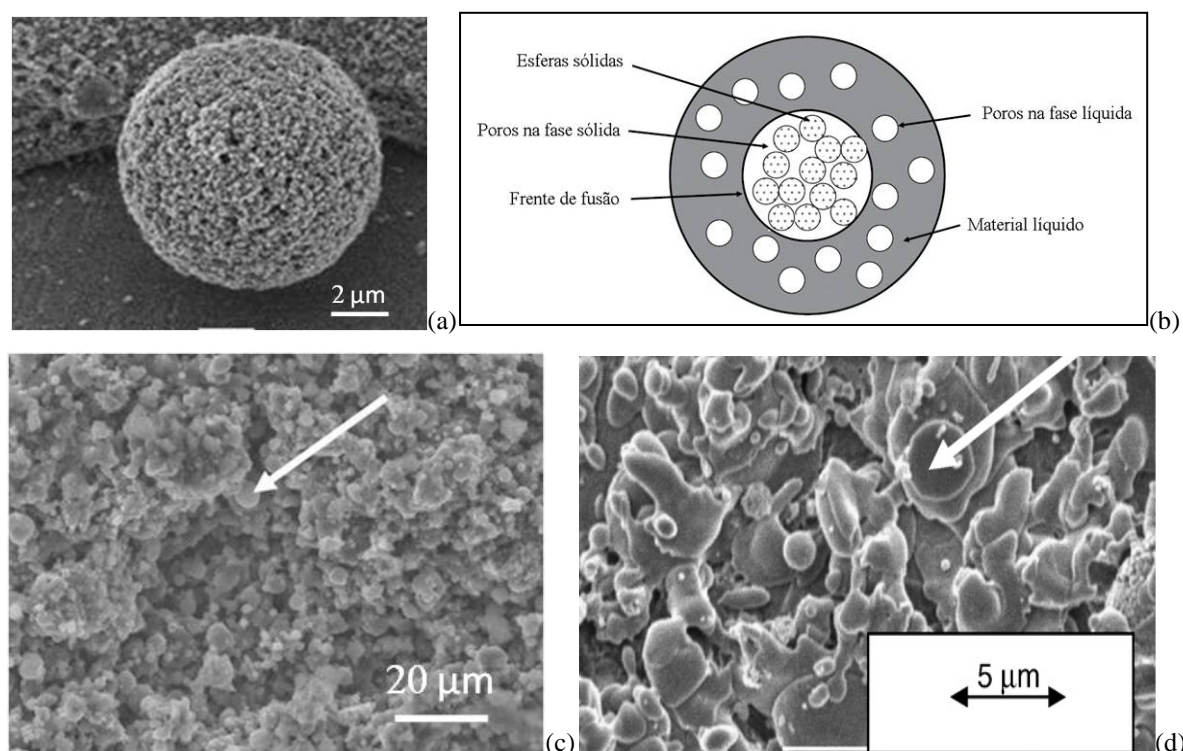


FONTE: Ji et al. (2005).

O revestimento mostrado na FIGURA 35 apresenta uma microestrutura contendo nanogrãos equiaxiais de partículas de pó não fundidas e panquecas com grãos colunares do rápido resfriamento de partículas totalmente fundidas.

Revestimento nanométricos de um revestimento de  $\text{TiO}_2$ , aplicado por Plasma foi estudado por Pawlowski (2008) e esta mostrado na FIGURA 36.

FIGURA 36 - MORFOLOGIA DE REVESTIMENTOS DE PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS



FONTE: PAWLOWSKI ( 2008).

LEGENDA: (a) partículas aglomerada de  $\text{TiO}_2$   
 (b) representação de partícula nanoestruturada  
 (c) revestimento de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado depositada por plasma com partículas deformadas e não deformadas  
 (d) partículas deformadas e não deformadas do revestimento.

A microestrutura do revestimento apresentado na FIGURA 36 mostra a morfologia com partículas nanoestruturas antes (a) e depois da deposição (c), bem como, um desenho esquemático (b) da estrutura. Na imagem ampliada (d) verificam-se áreas com partículas deformadas e com partículas não deformadas (não fundidas) (PAWLOWSKI, 2008).

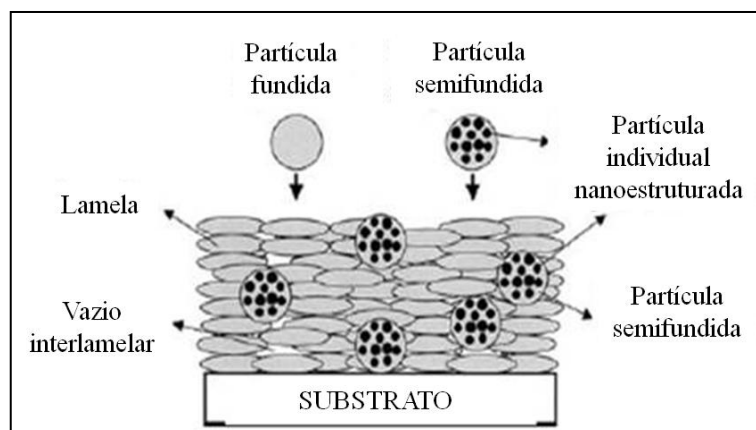
#### 2.5.4 Revestimentos bimodais

A microestrutura de alguns revestimentos é formada por partículas de matéria prima semifundida que estão espalhadas por toda a microestrutura do revestimento e estão rodeados por partículas totalmente fundidas que agem como um ligante, mantendo assim a integridade do revestimento. Como estes revestimentos são formados por uma mistura de partículas que



são totalmente fundidas ou semi-fundidas no jato aspergido, alguns autores têm descrito esses revestimentos como exibindo uma microestrutura bimodal. A esquemática desta microestrutura bimodal é mostrada na FIGURA 37.

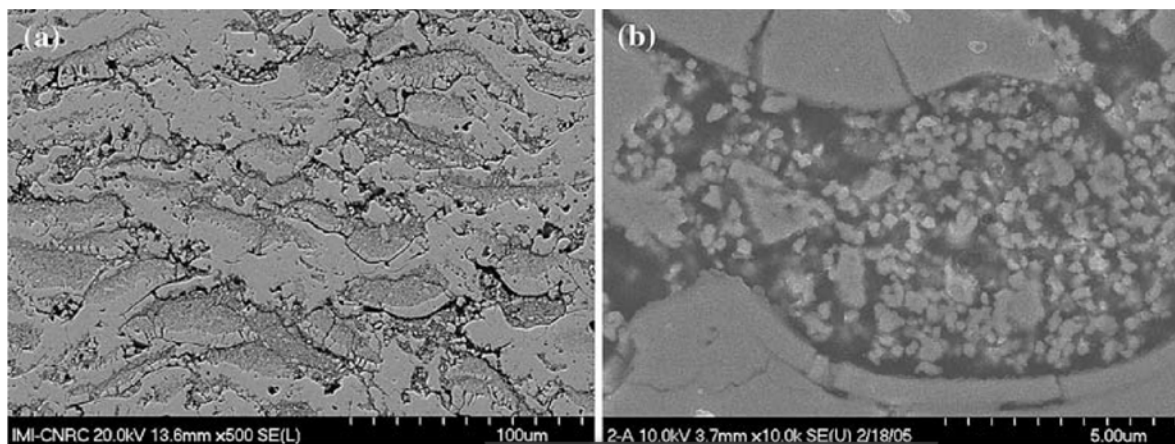
FIGURA 37 - ESQUEMA TÍPICO (SEÇÃO TRANSVERSAL) DE UMA MICROESTRUTURA BIMODAL DA CAMADA DEPOSITADA POR ASPERSÃO TÉRMICA DE AGLOMERADOS NANOESTRUTURADOS COM PARTÍCULAS FUNDIDAS E SEMIFUNDIDAS



FONTE: WANG et al. (2006).

A FIGURA 38 mostra a microestrutura de um revestimento two scale (bimodal) obtido por aspersão a plasma de aglomerado de partículas nanométricas.

FIGURA 38 - FOTOMICROGRAFIA DE REVESTIMENTOS FEITO DE COMPÓSITO COM DISTRIBUIÇÃO BIMODAL DE PARTÍCULA. (a) MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO DE ZIRCONIA-ÍTRIA (YSZ) FEITO COM PÓ AGLOMERADO POR SPRAY DRYING DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE YSZ. (b) AMPLIAÇÃO DE UMA REGIÃO CONTENDO ÁREA CLARA E ESCURA



FONTE: MARPLE: LIMA (2007).

Na FIGURA 38(a) a microestrutura do revestimento nanoestruturado de partículas nanométricas de zircônia-ítria (YSZ) utilizando pó aglomerado por spray drying. Na ampliação desta microestrutura, FIGURA 38(b), podem ser distinguidas zonas mais claras e mais escuras. Lima e Marple (2007) apontam que, controlando o tamanho, a forma e a morfologia da distribuição bimodal, é possível obter revestimentos com diferenças muito significativas no desempenho. O parâmetro chave é o controle da densidade das zonas nanométricas que podem ser densos ou porosos. Zonas densas, de tamanho nanométrico provavelmente aparecem quando ocorre significativa infiltração de partículas fundidas ou semifundidas por capilares no núcleo das partículas não fundidas durante a aspersão. Este efeito é maior quando utilizado partículas de aglomerados nanométricos muito porosa. O controle da fusão das partículas é mais difícil com pulverização de plasma do que com HVOF, apesar do fato de a pulverização cerâmica por HVOF ser um desafio. Isto é devido ao alto ponto de fusão do material cerâmico e as baixas temperaturas da tocha de HVOF ( $< 3000^{\circ}\text{C}$ ).

Outro caso considerado é relacionado a revestimentos de *cermet* produzidos com partículas micrométricas e com aglomerados de partículas nanométricas de WC-Co. Mesmo sob as condições da aspersão por HVOF, foi observado que a descarburização em partículas de WC-Co com WC de tamanho nanométrico foi mais extensa do que no revestimento com material de tamanho micrométrico. Muitos trabalhos têm sido dedicados a este tópico principalmente com revestimentos por HVOF e Plasma (KEAR; SKANDAN; SADANGI, 2001; LIMA; MARPLE, 2007; JI et al., 2005).

Revestimento bimodal nanoestruturado de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -25 (Ni20Cr) utilizando moagem mecânica, depositados por HVOF ou HVOF (*warm spray*) apresentaram baixa decomposição. Revestimento com nanopartículas tem a dureza aumentada em 20% e a rugosidade da superfície reduzida em 40% quando comparada com os revestimentos de tamanho convencional de partículas (MATTEWS; HYLAND; JAMES, 2004).

Em revestimentos depositados por AT, a partir de ligas com partículas micrométricas feita com grãos nanométricos, a deposição com HVOF teve os parâmetros controlados de modo a manter a estrutura nanocristalina. Os revestimentos apresentaram regiões com nanocristalitos (grãos de algumas dezenas de nanômetros) e regiões com grãos submicrométricos (centenas de nanômetros).

Revestimento de NiCrAlY nanoestruturado foram investigados após tratamento térmico de 1000°C durante várias vezes. A oxidação levou a formação de uma camada contínua de alumina, sem a presença de outros óxidos mistos (ZHANG et al., 2008; BAKHSHESHI-RAD et al., 2016).

Wang et al, 2012 exibem uma microestrutura bimodal de aglomerado nanométricos de pós-cerâmicos de  $ZrO_2$  e 8% massa  $Y_2O_3$ . Durante a Aspersão Térmica da matéria prima destes aglomerados de partículas nanoestruturadas foi necessário evitar a fusão completa do material, a fim de preservar a parte da nanoestrutura e ter incorporado na microestrutura do revestimento.

Porém, sem que ocorra fusão parcial das partículas é extremamente difícil produzir camadas aspergidas termicamente, particularmente com materiais cerâmicos. De modo a superar este desafio é necessário um cuidado no controle da temperatura da chama para que parte do material fique no estado semifundido.

### 2.5.5 Revestimentos compósitos

Diferentes características de pós são obtidas por uma variedade de processos de fabricação, tanto para pós de mesma composição química como para pós compósitos. Para diferentes pós, é importante a adaptação de diferentes parâmetros no processo de aspersão. Por exemplo, pós de baixa fluidez causa entupimento nos tubos de injeção, resultando em baixa taxa de deposição. A deposição de diferentes materiais como metal e cerâmica, ao mesmo tempo, causa uma microestrutura heterogênea. Uma solução para isso é depositar pós aglomerados de partículas finas de metais, carbetos ou cerâmicas (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

As características exigidas para revestimentos compósito são: baixa porosidade, grau adequado de reforço, bom vínculo entre o reforço e a matriz e boa aderência no substrato. A qualidade do revestimento depende do tipo de material pulverizado e do tipo de substrato (TORRES, et al., 2013) .

Os revestimentos compósitos podem ser obtidos utilizando pós compósitos de partículas convencionais (Revestimentos compósitos convencionais), nanométricas (revestimento nanoestruturados) ou pela mistura dos dois tamanhos.

Como já enfatizado, a morfologia do pó tem uma grande influência sobre as propriedades do revestimento, especialmente para cerâmicas e *cermets*. A maioria das partículas cerâmicas são produzidas por *Fused and crushed* - FC ou aglomeradas por *Spray Drying* e em seguida sinterizadas (resultando em partículas esférica, muitas vezes ocas, com faixa estreita de distribuição de tamanho e diâmetro médio de 50  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ), chamadas HOSP - Hollow Spherical Powders). Estudos feitos por Wang e Shaw (2006) demonstram que partículas HOSP fundem mais facilmente do que as outras em mesmas condições de aplicações. Esta facilidade de fundir é devido a baixa massa específica (abaixo de  $1\text{g.cm}^{-3}$ ) das partículas HOSP comparadas outras partículas como FC ou AS. Eles estudaram três tipos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  com a mesma composição química mas diferentes padrões de distribuição de tamanho de partículas devido aos diferentes processos de fabricação (SD, FC e HOSP) sobre as propriedades do revestimento e verificaram variação na distribuição das fases de  $\text{TiO}_2$  e alumina, mostrando lamelas de  $\text{TiO}_2$  e lamelas de  $\text{TiO}_2$  ricas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em alguns tipos de partículas. A variação dessas regiões pode ser eliminada se a aspersão for feita quando os dois pós forem misturados em níveis submicrométrico.

Zhang *et al.* (2008) depositaram camada de compósito com a mistura de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando o percentual da composição e avaliaram com relação a resistência ao desgaste da camada. Produziu o intermetálico por Método Mecânico. A melhor resistência apresentada foi com uma camada tripla da mistura de 50% de  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Uma nova classe de matéria-prima para pó para depositar por HVOF consiste em agregados de partículas de cerâmica, que são difíceis de fundir, revestidas com um ligante nanofase, mais facilmente fundível. Assim, durante a pulverização térmica, o material nanoestruturado sofre derretimento rápido, enquanto o material agregado é aquecido, mas não necessariamente derretido. Uma camada densa é formada quando o nanomaterial fundido enche os poros disponíveis entre os agregados aquecidos e amolecidos, proporcionando uma matriz forte e resistente para ser depositado por spray. Tais revestimentos multimodais combinam dureza moderada com excepcional resistência ao desgaste e abrasão (SKANDAN *et al.*, 2001).

Revestimentos compósitos ternários de aço inoxidável com partículas de  $-90\ \mu\text{m} + 45\ \mu\text{m}$  revestidos com partículas de alumina com  $0,6\ \mu\text{m}$  e carbetos de silício com partículas de  $3\ \mu\text{m}$ , produzidos por mecanofusão foram depositados por Cuenca-Alvarez *et al* (2012) e obtiveram revestimentos mais duros devido as partículas de alumina estarem mais

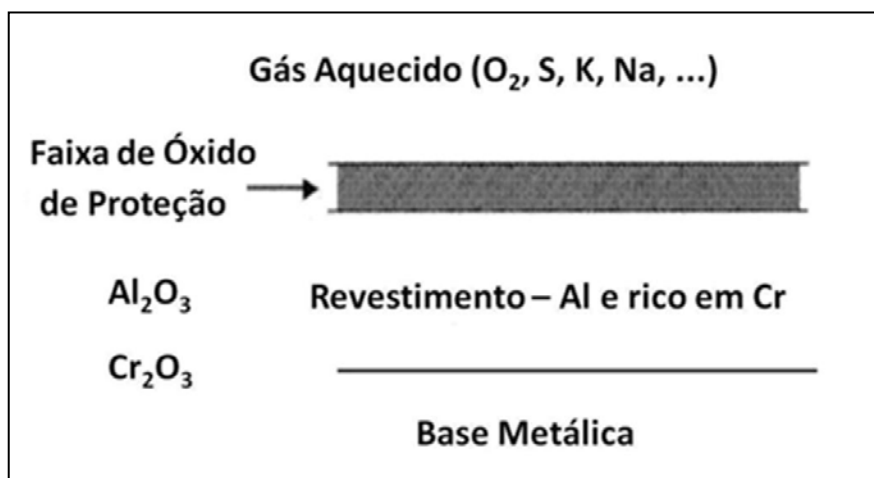
uniformemente distribuídas além de reduzir a oxidação do aço inoxidável devido a barreira de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiC}$ .

#### 2.5.6 Corrosão do revestimento

Os materiais quando expostos a determinados meios tendem a sofrer processos corrosivos que consistem na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Pode incidir sobre materiais metálicos e sobre materiais não metálicos como plásticos, cerâmicas ou concretos (mais comumente chamada de degradação). No entanto, se eles vão ou não resistir depende do quão rápido esses materiais reagem. Para poucos materiais, a reação ocorre tão lentamente que eles são virtualmente não atacáveis, mas para outros, a reação pode ser desastrosa. Serviços em alta temperatura são especialmente danosos para a maioria dos metais porque a taxa de reação cresce exponencialmente com a temperatura (ASM INTERNATIONAL, 2005).

A força motriz da corrosão no metal é a redução da energia do sistema pela formação do óxido. No entanto, em alguns materiais metálicos a oxidação é benéfica como, por exemplo, a oxidação do cromo e do alumínio. Nestes materiais, ocorre um fenômeno conhecido como passivação que ocorre na presença de oxigênio, permitindo com isso a formação de óxido de cromo e de alumínio. Estes óxidos trabalham pela formação de um filme na superfície do material, que funciona como uma barreira de excelente resistência a alguns meios corrosivos como mostrado na FIGURA 39. Esta barreira é extremamente fina (na ordem de 2 microns) e separa a base do metal e a camada dos gases reativos evitando que os gases reativos oxidem e corroam tanto a base quanto a própria camada. Os materiais mais comuns utilizados são o alumínio e alumina, sendo também utilizado cromo e óxido de cromo, muitas vezes em combinação com alumínio e alumina. O filme passivador é tipicamente de Alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que também confere proteção à baixa temperatura (BERNSTEIN, 1998; RODRIGUEZ, 2003).

FIGURA 39 - REVESTIMENTOS DE ALTA TEMPERATURA PARA PROTEGER O METAL DA BASE, FORMANDO UM FILME DE ÓXIDO PROTETOR



FONTE: BERNSTEIN (1998).

A corrosão em metais e ligas metálicas é usualmente classificada em dois grupos justificados pela diferença no mecanismo da reação que pode ser de natureza eletroquímica ou de natureza química. O primeiro grupo – de natureza eletroquímica - é aquela em que metais e ligas são expostos a líquidos eletrolíticos, normalmente a água, chamada de corrosão aquosa. O segundo grupo, de natureza química, chamada de corrosão gasosa, é aquela em que os metais e ligas metálicas são expostas a ambientes gasosos. Estes dois grupos são ainda referenciados como corrosão molhada ou corrosão seca, respectivamente (ASM INTERNATIONAL, 2005).

Os processos de corrosão eletroquímica são mais frequentes na natureza e se caracterizam, basicamente, por ocorrerem necessariamente na presença de água (ou outro eletrólito) no estado líquido, sendo na grande maioria na temperatura ambiente. Ocorre a formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica. Nestes processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio, como O<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Os processos corrosivos de natureza química são menos frequentes na natureza, normalmente ocorrem em temperaturas elevadas uma vez que nestas temperaturas o sistema possui maior energia para reação. A oxidação a altas temperaturas é o processo mais comum deste tipo de corrosão e se caracteriza

basicamente pela ausência da água líquida. Neste caso, a mais comum reação é com o oxigênio presente no ar, porém, todas as reações metal-gás são freqüentemente chamadas de oxidação, usando este termo para reações que ocorrem com oxigênio, vapor d'água, sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ou qualquer outro gás (ASM INTERNATIONAL, 2005; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Em materiais que não formam óxidos protetores pode ser depositada uma camada de revestimento para formar a barreira. Idealmente, a barreira perfeita adere no substrato, não possui imperfeições e cresce lentamente depois da primeira formação. Como não se consegue alcançar barreiras de óxido ideais, o revestimento deve ser capaz de reformar a barreira de óxido no caso dele ser danificado devido a trincas, esfoliações, etc. A função do revestimento é a de atuar como um reservatório de elementos formadores de óxido que são principalmente de alumínio e cromo. Assim, estes revestimentos contêm tanto alumínio e cromo quanto possível (o cromo auxilia na formação da barreira de óxido de alumina) (BERNSTEIN, 1998).

A duração destes revestimentos é um fator importante e a seleção do revestimento depende do tipo de corrosão, do modo de funcionamento dos equipamentos, das tensões, do meio ambiente e das temperaturas a que está sujeito e de outros fatores. O desenvolvimento destes revestimentos está ligado às diferentes formas de corrosão que surgem à medida que a temperatura aumenta. Com vista a aumentar a durabilidade dos revestimentos resistentes à corrosão e à oxidação a quente poderão ser efetuados desenvolvimentos modificando a química dos revestimentos (SANTOS, 2010).

#### 2.5.6.1 Corrosão a elevadas temperaturas

A maioria dos metais usados industrialmente é susceptível à corrosão quando expostos em agentes oxidantes como, por exemplo, oxigênio, enxofre, halogênios, dióxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e vapor de água. Segundo Gentil (1987), isto é termodinamicamente possível em temperaturas elevadas porque a reação de oxidação tem caráter exotérmico, onde a variação livre de Gibbs é menor, facilitando cineticamente, o que resulta em uma velocidade de oxidação maior.

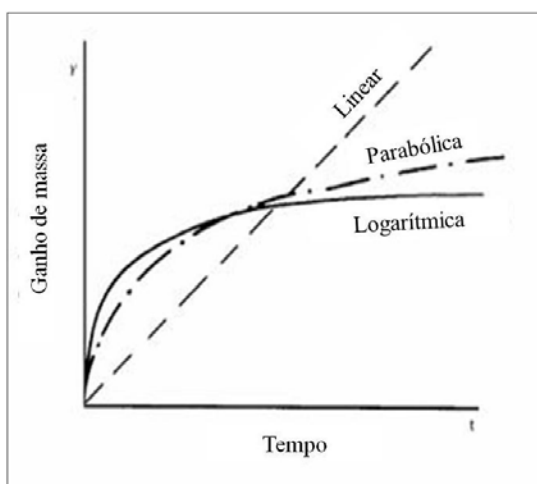
A formação de um óxido, sulfeto ou outro composto pode ser determinado termodinamicamente pelo cálculo da variação de energia livre do sistema sendo, metal mais oxigênio produzindo óxido, metal mais enxofre formando sulfeto ou então, metal mais outro

composto formando um composto respectivo. A variação de energia livre na formação de um óxido é da mesma ordem de variação de entalpia (GENTIL,1987).

Muitos óxidos, em temperatura ambiente, formam uma película muito fina e de difícil percepção. Com o aumento da temperatura, a película de óxido também aumenta podendo se desprender da superfície do metal devido à diferença do coeficiente de dilatação do metal e do óxido. O crescimento dessa película depende da ocorrência de difusão através da camada compacta de óxido. Este processo envolve o transporte de íons e de elétrons através da película (GENTIL, 1987).

Uma vez que o produto da oxidação permanece sobre o substrato, a taxa em que a reação ocorre pode ser medida pelo ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação e são dependentes da espessura da camada de óxidos e da temperatura. Deste modo, pode-se ter curvas de oxidação linear, parabólica e logarítmica (GENTIL, 2003). As leis cinéticas da oxidação determinam as curvas para cada material, no entanto, mudanças na cinética podem alterar a característica dessas curvas. De forma geral, pode-se dizer que a baixas temperaturas a cinética de oxidação obedece a leis logarítmicas. Em temperaturas intermediárias a cinética se situa entre as leis logarítmicas e a parabólica. Em elevadas temperaturas, dependendo da estrutura e composição das camadas de óxido formadas, as leis linear ou parabólica são mais ocorrentes (BORGES, 2010). A FIGURA 40 representa esquematicamente, as curvas das equações de oxidação (GENTIL, 2003).

FIGURA 40 - LEIS DE CRESCIMENTO DE FILMES ÓXIDOS - CURVAS DE OXIDAÇÃO



FONTE: GENTIL (2003)



As constantes de oxidação dependem da temperatura, e em certos casos da pressão de oxigênio e em todos os casos da natureza do metal. A medida que a temperatura se eleva, o crescimento do óxido tende para uma lei mais linear. Estas películas em metais são muitas vezes plásticas em altas temperaturas, porém, em algumas temperaturas, ao atingirem certa espessura, trincam expondo o metal base levando a um aumento na velocidade de oxidação. Assim, quanto mais espessa for a película de óxido, menor será sua aderência e mais facilmente se desloca quando o metal base é solicitado a esforços (GENTIL, 2003).

As ligas intermetálicas possuem oxidação mais complexa por serem constituídas de dois ou mais metais. Diversos são os fatores que levam a esta complexidade: óxidos podem formar soluções sólidas; os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio; a oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e quaternários; os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos formados; a dissolução do oxigênio pode apresentar oxidação seletiva de um ou mais elementos.

#### 2.5.7 Técnicas eletroquímicas de análise de corrosão

Para a caracterização dos revestimentos metálicos é comum estudar os parâmetros eletroquímicos conhecidos como; potencial de repouso (ASTM, 1990), a curva de extrapolação de Tafel catódica (ASTM, 1986; ASTM, 1994) e a resistência de polarização linear (ASTM, 1990; ASTM, 1994).

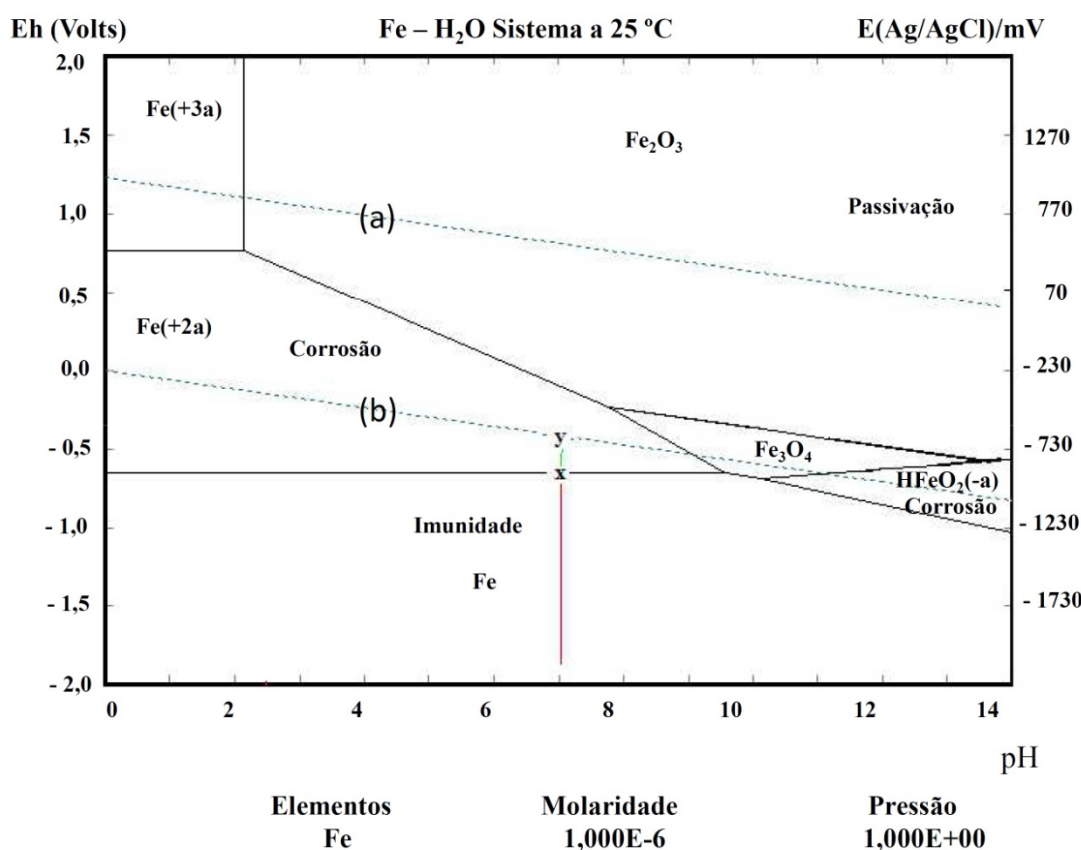
##### 2.5.7.1 Potencial de Repouso

A determinação do potencial de repouso ( $E_{rep}$ ) e também denominado de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) é realizada por intermédio do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de dois eletrodos, sendo um deles o material em estudo, na forma revestida ou não, que atua sempre como o eletrodo de trabalho (ET) e tendo como eletrodo de referência o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl). O potencial de repouso pode ser usado junto com o diagrama de Pourbaix para verificar o desempenho corrosivo de revestimentos sobre materiais metálicos.

Marcel Pourbaix (1987) desenvolveu um método que relaciona potencial e pH, possibilitando a previsão das condições termodinâmicas sob as quais se pode ter corrosão,

imunidade ou passividade. As representações gráficas das reações possíveis a 25°C e sob pressão de 1 atm entre os metais e a água para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo são conhecidas como Diagrama de Pourbaix. Neste diagrama os parâmetros de potencial de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio ( $E_H$ ) e pH são representados para vários equilíbrios, em coordenada cartesianas. Um exemplo de Diagrama de Pourbaix para o caso do ferro em presença de soluções aquosas diluídas pode ser visto na FIGURA 41.

FIGURA 41 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O CASO DO FERRO EM PRESENÇA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS



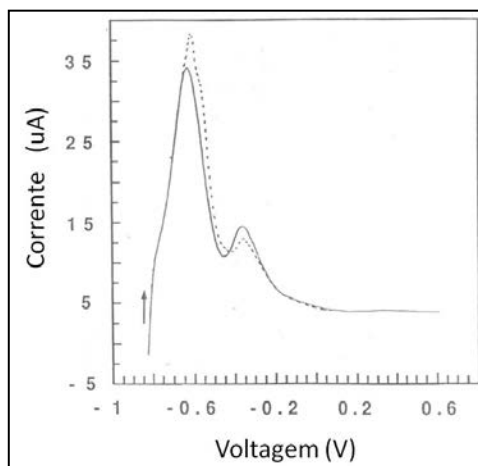
FONTE: Adaptada de POURBAIX (1987).

No Diagrama as duas linhas paralelas representam as condições de equilíbrio das reações eletroquímicas da água. A linha (b) representa a reação catódica de redução do hidrogênio, enquanto que a linha (a) representa a reação catódica de redução do oxigênio. Abaixo da linha (b) a água tende a se decompor por redução a H<sub>2</sub> enquanto que, acima da

linha (a) a água tende a se decompor por oxidação a  $O_2$ . A região compreendida entre as linhas (a) e (b) representa o domínio de estabilidade termodinâmica da água. Se as condições correspondem a uma região onde o metal é estável (região inferior do diagrama que corresponde ao ferro metálico), o metal não sofrerá corrosão e será imune contra a corrosão. Finalmente, se as condições de interface correspondem a uma região de estabilidade de um óxido ( $Fe_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ ), e se este é suficientemente aderente à superfície e compacto, formará na superfície do metal uma barreira contra a ação corrosiva da solução. Tal situação é chamada de passivação como mostrado pela região de passivação do Diagrama (POURBAIX,1987).

O potencial de repouso também pode ser usado junto com curvas voltamétricas para verificar o desempenho corrosivo de revestimentos sobre materiais metálicos (SILVA, 1999). A FIGURA 42 mostra a Voltametria do aço em uma solução de bicarbonato de sódio.

FIGURA 42 - VOLTAMETRIA DO AÇO EM SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO



FONTE: Adaptado de SILVA ( 1999).

Silva e colaboradores (1999) estudaram os processos de formação do óxido de ferro sobre o metal ferro, em meio de solução de bicarbonato de sódio, utilizando a técnica voltamétrica na superfície do eletrodo de ferro e verificaram que as tensões produzidas durante a formação anódica do filme devido aos diferentes volumes molares:  $26,4 \text{ cm}^3/\text{átomo grama}$ ,  $14,9 \text{ cm}^3/\text{átomo grama}$  e  $15,2 \text{ cm}^3/\text{átomo grama}$  para o hidróxido ferroso  $[Fe(OH)_2]$ , tetróxido de triferro ( $Fe_3O_4$ ) e óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ) respectivamente, estão coerentes com os potenciais de pico. No início da curva voltamétrica há incorporação de hidrogênio atômico na

superfície do eletrodo na região de potenciais de evolução de hidrogênio. Neste trabalho também foi verificado, por intermédio da curva de tensão/potencial, que o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , formado em  $-850$  mV transformou-se completamente em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  próximo de  $-600$  mV. O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formado em  $-600$  mV transformou-se completamente em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  próximo de  $-400$  mV e que na região de passivação (próximo a  $100$  mV) ocorrem pequenas mudanças de volumes parciais molares, provavelmente, devido a mudanças na estequiometria ou na concentração de impurezas de carbonato-bicarbonato ou quantidade de água. Estas mudanças também podem ser devido a mudanças na estrutura cristalográfica durante o crescimento do filme.

#### 2.5.7.2 Curva de Tafel Catódica

A interface de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interface pode ser analisado pelas curvas de polarização (curvas  $E \times i$ ), em condição estacionária (ASTM G3-94, 1994, ASTM-G 61-86, 1986). Estas curvas representam o registro da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material.

Embora seja um método bastante tradicional, as informações obtidas a partir das curvas de polarização são muito limitadas do ponto de vista cinético. Apenas o processo mais lento, dentre as diversas etapas usualmente envolvidas nos processos de interface (transporte de massa entre a interface e o seio da solução, recobrimento da superfície por espécies adsorvidas, transferência de carga na interface, formação de filmes na superfície do eletrodo e queda ôhmica na solução e/ou filme), será o responsável pela curva obtida.

Na medida da velocidade de corrosão, pode-se usar o método de aproximação de altos potenciais, pois uma das exponenciais pode ser desprezada. A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e, conseqüentemente, a sobretensão deve ser maior que  $118$  mV. Nestas condições é perfeitamente possível a obtenção das constantes de Tafel e é sempre preferível estar, pelo menos, em uma década de linearidade após os  $100$  mV mais catódicos, para o trecho eleito na obtenção da reta (VETTER, 1967).

### 2.5.7.3 Resistência de polarização linear – R<sub>PL</sub>

A resistência de polarização linear (R<sub>PL</sub>) é comumente usada para obter dados de corrente de corrosão à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de corrosão e por consequência obter a taxa de corrosão. Para obter a resistência de polarização linear é comum usar a teoria de potenciais de eletrodos (VETTER, 1967). Nessa teoria é considerado o método de aproximação de baixos potenciais, onde se correlaciona reações anódicas e catódicas envolvidas no processo. O procedimento experimental para obter a (R<sub>PL</sub>) envolve ensaios com a polarização do corpo-de-prova, porém numa faixa de potencial muito reduzida (geralmente de 5 a 20 mV) em relação ao potencial de repouso ou potencial de corrosão. Como mencionado acima, nesse ponto, as curvas potenciodinâmicas se comportam como uma reta. Portanto, a resistência à polarização linear (R<sub>PL</sub>) é definida como a inclinação da reta de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão.

A determinação da resistência de polarização linear consiste basicamente em monitorar a evolução (ou regressão) espontânea do potencial de repouso (E<sub>rep</sub>) das amostras em relação ao eletrodo de referência em função do tempo (E<sub>rep</sub> vs tempo), com auxílio de um voltímetro. A resistência de polarização linear indica a resistência que um material, exposto a determinado eletrólito, oferece à oxidação quando aplicado um potencial externo (ASTM G-59, 1990).

### 2.5.7.4 Taxa de corrosão do Ferro

Da primeira e segunda lei de Faraday sabe-se que “a massa é proporcional ao equivalente eletroquímico e a carga”. O equivalente eletroquímico do ferro é conforme mostrado na equação (1).

$$\mathcal{E}_{Fe} = \frac{E}{F} = \frac{\text{mol}}{\text{equivalente}} \frac{1}{F} = \frac{55g}{2} \frac{1}{96500As} = \frac{55g}{2} 0,327 \quad (1)$$

Sendo,

$\mathcal{E}_{Fe}$  o equivalente eletroquímico do ferro e “E” o equivalente por mol do ferro.

A EQUAÇÃO 1 mostra que o equivalente eletroquímico do ferro ou a perda de massa do ferro é próximo de 10 (kg/ano) quando se injeta corrente de 1A. A partir da corrente de corrosão é possível obter a taxa de corrosão, pois para cada 1 A, o aço perde 10 kg/ano de material e então se tem uma regra de 3, conforme mencionado abaixo.

Corrente		Perda de massa
1 A	→	10 kg/ano
$i_{\text{corr}} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	→	$T_x$

Ao multiplicar a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$  em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) por 10, obtém-se a taxa de corrosão ( $T_x$  em  $\mu\text{m}/\text{ano}$ ), conforme EQUAÇÃO 2.

$$T_x = \frac{i_{\text{corr}} \cdot 10 \mu\text{A} \cdot \text{kg} \cdot \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{ano} \cdot 7,14 \text{g} \cdot 1\text{A}} 10 = \frac{10 \mu\text{m}}{\text{ano}} \quad (2)$$

#### 2.5.7.5 Aperfeiçoamento das técnicas convencionais

Os equipamentos comerciais costumam determinar o valor da resistência de polarização linear e os valores das constantes de Tafel diretamente das curvas de polarização experimentais, usando trechos da curva para altos valores de potenciais (WOLYNEC, 2003). Este procedimento tem por base as equações de Butler-Volmer (BUTLER, 1924, ERDEY-GRUZ, 1930). Com isso, a maioria dos trabalhos publicados apresenta tabelas apenas com os valores das constantes de Tafel e da resistência de polarização linear, sem apresentar as curvas a partir das quais tais parâmetros foram obtidos.

A relação entre a corrosão e a energia livre foi deduzida por Gibbs para casos de equilíbrio eletroquímico. Ainda em relação à corrosão, Nerst fez uma analogia às equações de Gibbs e desenvolveu as equações de Nerst, as quais foram aperfeiçoadas por Butler-Volmer. As contribuições fornecidas pelos trabalhos de Butler-Volmer à eletroquímica estão representadas pela equação geral da cinética eletroquímica, conhecida como equação de Butler-Volmer (BUTLER, 1924, ERDEY-GRUZ, 1930, WOLYNEC, 2003). Esta equação relaciona a corrente resultante da perturbação (aplicação de potencial) a um sistema no qual ocorre uma única reação de oxirredução reversível, sendo válida apenas quando a etapa

determinante da referida reação é a etapa de transferência de carga. Em um processo corrosivo estão presentes mais do que uma reação de oxirredução e para estes casos é comum utilizar as equações desenvolvida por Wagner e Traud (FRANKEL, 2002, WAGNER, 2006). Essas duas equações, a equação de Butler-Volmer e a equação deduzida por Wagner e Traud, apresentam formato parecido que foram aperfeiçoadas empiricamente por Tafel gerando curvas potenciodinâmicas anódica e catódica.

Como pode ser observado acima, o estudo da corrosão foi baseado em conceitos provenientes do equilíbrio eletroquímico. A polarização dos metais tem duas vertentes - estudo científico e estudo empírico. No estudo científico a polarização é explicada a partir do equilíbrio eletroquímico, também chamado de desvio do equilíbrio e tem seu fundamento sustentado pela estatística de Boltzmann, que dá como resultado a equação de Butler-Volmer (BUTLER, 1924, ERDEY-GRUZ, 1930). A corrosão sendo um processo irreversível, portanto, fora do equilíbrio, pode estar em um estado estacionário que possui similaridade, com o equilíbrio eletroquímico. Neste caso não existe uma teoria geral, mas um estudo empírico (MATTOS, 2014).

Ao estudar as curvas de polarização catódicas de um revestimento metálico mais nobre, sobre um material base, menos nobre, verificou-se que a velocidade de corrosão no metal menos nobre aumenta devido a presença do metal mais nobre, quando pontos do material base está exposto ao meio corrosivo (TANAKA, 1982). Isto se traduz em uma evolução de potenciais à valores mais catódicos, quando submetido a mesma corrente, em um aço contendo um metal mais nobre ou contendo um produto de corrosão bem selante. Isto ficou comprovado quando foi feita comparação corrosiva entre aço revestido com nióbio-cobre e aço revestido com nióbio-alumínio, por intermédio de curvas de polarização catódica. Essa comprovação foi confirmada na comparação de um aço exposto por 12 meses em ambiente rural (pouco óxido) com um aço exposto em névoa salina durante 500 horas (muito óxido). A partir dessas comprovações e com intuito de diminuir o efeito de queda ohmica do solo, decidiu-se por desenvolver um equipamento específico (denominado de PC Diagnóstico) para diagnosticar estruturas enterradas contendo bastante produto de corrosão na interface metal/solo.

### 3 MATERIAL E MÉTODO

Com a finalidade de atingir o objetivo proposto, este projeto de pesquisa está estruturado em quatro etapas principais.

Na 1ª etapa foi obtido o intermetálico Alumineto de Ferro, através de Processamento Reativo de Líquidos - PRL e realizada a caracterização do material;

Na 2ª etapa foi feita a preparação dos pós utilizados na formação do compósito Alumínio/Alumineto de Ferro. Nesta etapa foi realizada a moagem do Alumineto de Ferro e tratamento de desidroxilação e desumidificação do alumínio, assim como a caracterização dos pós em relação a morfologia e ao tamanho médio de partículas.

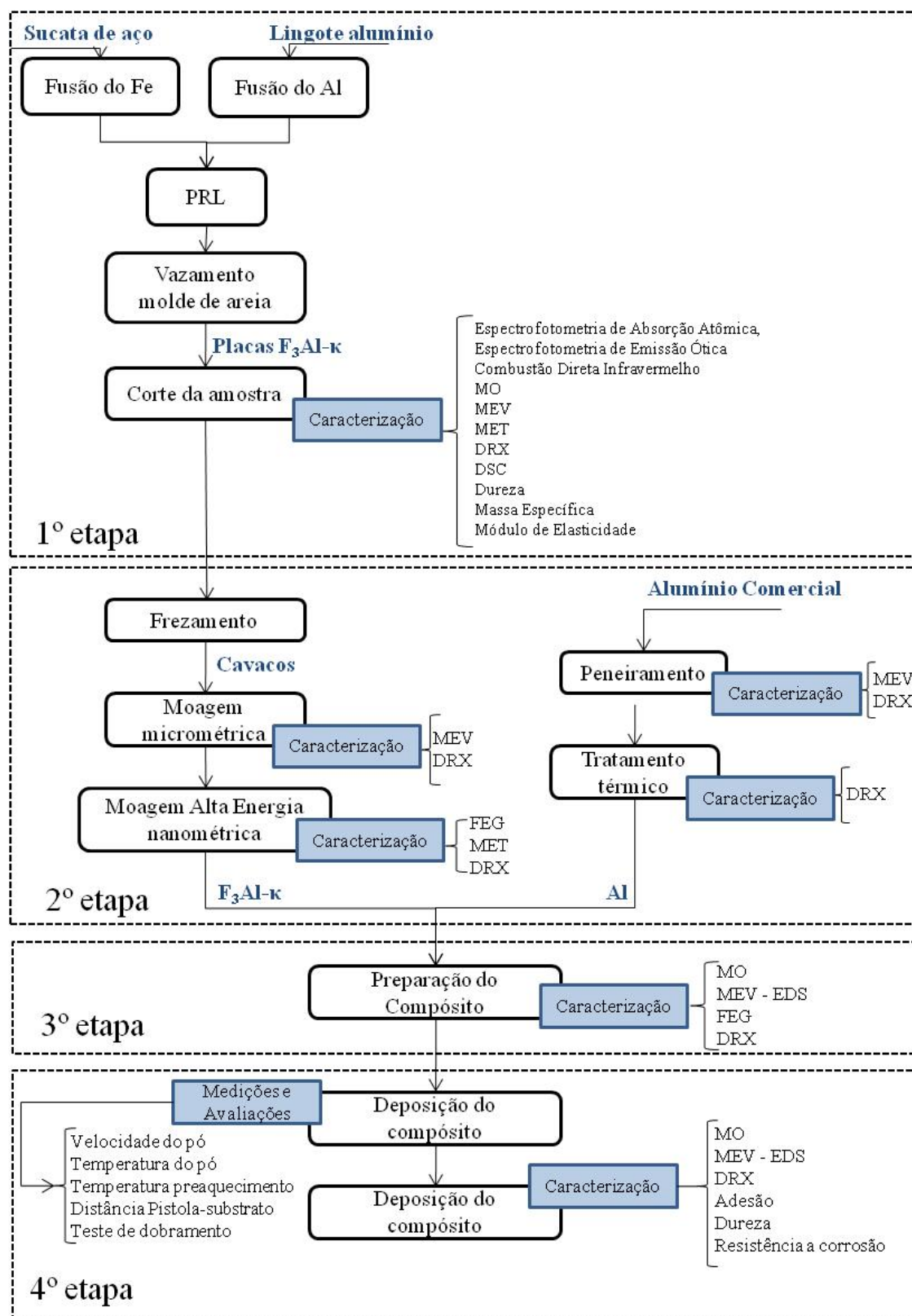
Na 3ª etapa foi preparado o compósito através da mistura dos pós de Alumínio e Alumineto de Ferro por processo de moagem rápida. Foram realizados experimentos para determinar o tempo de moagem e caracterizado o compósito obtido.

Na 4ª etapa, que corresponde à preparação do substrato e a aplicação do compósito sobre o substrato, por Aspersão Térmica Chama a Pó, variando os parâmetros do processo e realizado os ensaios de caracterização dos revestimentos produzidos.

O fluxograma da FIGURA 43, mostra de forma esquemática, como a metodologia de trabalho foi estruturada para a presente pesquisa.



FIGURA 43 - FLUXOGRAMA DA MÉTODOLOGIA APLICADA NO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA



FONTE: O autor (2016).

As caracterizações microanalíticas das amostras em cada etapa mostrada no fluxograma da FIGURA 43 foram realizadas por diferentes técnica e equipamentos.

As análises quantitativas de composições químicas das amostras do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  obtidas pelo PRL foram realizadas por 3 diferentes técnicas:

**Espectrometria de Emissão Ótica** – O equipamento SPECTROMAX (*Arc Spark Optical Emission Spectrometer*) da Indústria de Fundidos FERSUL - Pato Branco foi utilizado para análise dos elementos presentes nos materiais utilizados para o PRL e na amostra do material obtido.

**Espectrofotometria de Absorção Atômica** – Para as análises de concentrações de Al e Mn as amostras foram enviadas para a Sociedade Educacional de Santa Catarina – UNISOCIESC e o ensaio foi realizado em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica – marca: Intralab S.A, modelo: 1275BD de acordo com a norma ABNT NBR 13287: ABR1995. Parâmetros utilizados para análise de Alumínio: comprimento de onda – 396,1nm; fenda – 0,5nm; combustível – Acetileno/Óxido nitroso; corrente de lâmpada: 5 mA. Parâmetros utilizados para análise de Manganês: comprimento de onda – 403,1nm; fenda – 0,2nm; combustível – Ar comprimido/Acetileno; corrente de lâmpada: 5 mA.

**Combustão Direta Infravermelho** - A análise química elementar quantitativa do C e S presente na amostra do intermetálico foi feita pela técnica da combustão direta infravermelho com base na norma ASTM E 1806, no Laboratório de Ensaio e Análise em Materiais - LAMAT do SENAI FIEMG de Itaúna - MG utilizando o Analisador Automático Simultâneo para Carbono e Enxofre marca Quimitron QCS 7000 Plus.

Análises microestruturais qualitativas e morfológicas do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ , dos pós precursores, do composto formado e do revestimento depositado foram realizadas por técnicas de microscópicas utilizando equipamentos óticos, eletrônicos de varredura e de transmissão.

Para as microscopias óticas e eletrônicas de varredura o alumineto de ferro na forma "bulk" e os revestimentos foram preparados por técnicas metalográficas convencionais e de acordo com as recomendações da norma ASTM E1920-03 (re-aprovada em 2008). Seccionadas com corte de precisão utilizando disco fino para materiais ferrosos da BueHler 11-4270-010B, com rotação de 4000 rpm e avanço de 6mm por minuto em uma policorte SBT - South Bay Technology Inc, modelo 650. Foi utilizado baquelite para os embutimentos feitos em embutidora SimpliMet XP51 da BUEHLER com controle automático de pressão e temperatura. O lixamento e o polimento foram realizadas em polítriz automática com

polimento final em diamante de 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$  e finalizadas com acabamento por vibração, imerso em sílica coloidal 0,04 $\mu\text{m}$ , por 2 horas em um equipamento VibroMet 2 da BUEHLER, com amplitude de 70% e rotação de 150 rpm, por 2 horas. A preparação metalográfica foi realizada nos laboratórios da UTFPR campus Curitiba e campus Ponta Grossa e no Laboratório de Superfície da UFPR. Após o preparo metalográfico foi efetuado limpeza nas amostras por ultrassom, com álcool absoluto durante 10 minutos em uma lavadora L100 Schuster.

**Microscopia Ótica - MO** - Para análise da morfologia e microestrutura da amostras foi capturado imagens (micrografias) em diferentes regiões da amostra com aumentos de 50x a 2 kx de magnitude, com foco dinâmico em diferentes regiões da amostra.

Para isso foram utilizados os equipamentos:

- a) Microscópio com lentes Olympus BX51M, acoplado uma câmera AxioCam MRc5 que permite a captura de imagens no laboratório de Materiais da UTFPR - Curitiba;
- b) Microscópio ótico ZEISS com câmera AxioCam MRc5, no laboratório de Materiais da UTFPR - Ponta Grossa;
- c) Microscópio ótico Olympus BX51M, com câmera AxioCam MRc5, do Laboratório de Engenharia de Superfície na UFPR.
- d) Lupa OLYMPUS SZx10 no Laboratório de Materiais da UTFPR - Curitiba.

As imagens capturadas pelas câmaras foram tratadas através do software AnaliSys - versão 5.1 e do *software* ImageJ versão 1.50i que permitem fazer medição de espessuras, quantificar poros e avaliar a morfologia da camada aspergida.

**Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV** - Esta técnica permite obter imagens de alta resolução. Foram capturadas imagens de 500 x a 30 kx por BSE (Elétrons retroespalhados) e SE (elétrons secundários) utilizando tensão de 10 kV nos seguintes equipamentos:

- a) Modelo XMax<sup>N</sup> da OXFORD INSTRUMENTS com detector EDS X-Max 1. Efy no CME-UFPR;
- b) TESCAN VEGA 3 LMU e JEOL JSM 6360-LV que permite magnificações de até 300kX no CME -UFPR;
- c) FEI Quanta 450 FEG com resolução de 1nm permitindo magnificações de até 2MX. Todos no Centro de Microscopia Eletrônica - CME da UFPR.

d) ZEISS EVO MA15, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPr – Campus Curitiba com análise de EDS da Oxford Instruments.

e) FEG modelo Quanta 600 com resolução de 1nm do laboratório de materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa - Pr.;

**Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS** - A técnica é um dos recursos da microscopia eletrônica de varredura e permite a análise composicional dos materiais, sendo possível a determinação semiquantitativa do teor dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em massa. O detector de energia dispersiva funciona a partir da emissão dos Raios X característicos. O limite de detecção está em torno de  $10^{-15}$  g, enquanto a sensibilidade relativa é de aproximadamente 1% podendo variar dependendo das especificações. As análises de EDS foram realizadas nos mesmos equipamentos de MEV e o registro dos espectros ocorreu por meio da utilização de um software específico acoplado aos equipamentos. Os perfis de composição química foram realizados em diferentes regiões do Alumineto de Ferro na forma "Bulk", nos pós dos compósitos e ao longo de todos os revestimentos depositados. Para isso, foram tomadas medidas pontuais em componentes específicos das microestruturas do alumineto de ferro, dos pós compósitos e dos revestimentos, medidas em linha no alumineto de ferro e medidas de área no alumineto de ferro e nos revestimentos. As condições utilizadas foram de 15 kV com tempo de 50 s para as análises pontuais, 210 s para as análises em linha e 360 s para as análises de área.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão- MET** - A análise de transmissão foi utilizada para o alumineto de ferro em pó nanométrico. Esta técnica permite grandes magnificações com análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seccionada (SAED). A análise foi realizada em um equipamento JEOL JEM 1200 EX-II (CME-UFPR). Este equipamento possui resolução de 0,5 nm e permite ampliações de até 600 kX. Para os padrões de difração foi utilizado feixe de potência 120 kV. Para análise do pó foi preparado uma dispersão em etanol durante 2 minutos em ultrassom e posteriormente depositados em um porta-amostra de cobre coberto com um filme fino de carbono amorfo.

**Difração de Raios X - DRX** - Os difratogramas foram feitos em equipamento que utilizam como fonte de radiação alvo de Cu-K $\alpha$ . Os parâmetros utilizados para a determinação dos difratogramas estão mostrados na TABELA 6.

TABELA 6 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE DRX

Alvo	Cu K $\alpha$ ( $\lambda_1 = x \text{ \AA}$ )
Tensão	40 kV
Corrente	30.0 (mA)
Movimentação do eixo	$\theta - 2\theta$
Faixa de varredura	20-120 °
Step	0,02 (graus)
Modo de varredura	Contínua
Velocidade angular	0,16 °/min
Abertura	1 mm

FONTE: O autor (2016).

Os difratogramas foram obtidos em um Difractômetro marca Shimadzu XRD6000 com alvo x de CuK $\alpha_1 = 0,15418 \text{ \AA}$  do laboratório de Física da UFPR.

Os ângulos de difração  $2\theta$  para os prováveis compostos existentes foram comparados com as cartas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e da ICDD (The International Centre for Diffraction Data), obtidas no banco de dados PDF da ICDD, através da ferramenta de busca e tratamento X Pert High Score Plus. As cartas ICSD e os respectivos PDF utilizados nas análises de DRX estão mostrados no APÊNDICE A.

O *software* X Pert High Score Plus também foi utilizado para a quantificação das fases presentes que utiliza refinamento pelo método Rietveld. Foram utilizadas para refinamento as cartas cristalográficas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades dos compostos cristalinos.

O método Rietveld (MR) tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Parâmetros estruturais como coordenadas atômicas, agitação térmica e parâmetros de rede refinados através do procedimento de minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculada até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental (MAIA, 2005). Este método permite obter informações sobre quantificação das fases existentes, tamanho do cristalito, microdeformações, determinação de parâmetros de rede cristalina, determinação de orientação preferencial, etc. A análise quantitativa de fases baseia-se no fato de que se cada material

cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra, e também o fato de o fator de escala ser proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (MENDES, 2010). Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R's, chamados fator de confiança, os mais importantes são  $R_{wp}$  (R-massa padrão),  $R_{exp}$  (R-esperado) e  $R_p$  (R-padrão). Matematicamente o  $R_{wp}$  é o que melhor reflete o resultado do refinamento por usar a técnica dos mínimos quadrados. Valores aceitáveis de  $R_{wp}$  para DRX devem ser inferiores a 15% (ARAUJO et al., 2007), porém valores entre 2 e 10% são considerados bons por alguns autores (PASCOAL, 2002) enquanto outros consideram até 30% para composições complexas analisadas por DRX (KINAST, 2000). Também, é necessário que os gráficos sejam avaliados visualmente para avaliar se os picos propostos teoricamente estão similares ao difratograma experimental. De acordo com McKusker et al. (1999) outro fator para análise é o GOF (Goodness of Fit, X) que é um fator de qualidade de ajuste dado pela EQUAÇÃO 4.

$$X^2 = (R_{wp}/R_{exp}) \quad (4)$$

Para Young (1995) valores próximos a 1,5 são bons valores de GOF.

Para a análise por Rietveld foram utilizados espectros obtidos no Difrátômetro do laboratório de Física da UFPR para todas as amostras.

**Dureza e Microdureza Vickers - HV** - Para todas as identificações foram observadas as indicações da Norma ASTM E0384-99E01- *Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. Foram preparados corpos de prova de uma amostra de alumineto de ferro na forma "bulk" e de todos os revestimentos depositados. Cada uma das amostras foi embutidas em baquelite, lixadas e polidas. As medidas foram conduzidas por um equipamento Shimadzu Microhardness Testers HMV-2, com escala Vickers de HV0,01 e carga de 98,07 mN (aprox. 10gf) para as identificações feitas nas fases do alumineto, com escala HV0,5 com carga de 490,3 mN (aprox. 50gf) no revestimento e com escala HV0,025 com carga 245,2 mN (aprox. 25gf) nas identificações feitas nas lamelas e óxidos do revestimento. Em todos os casos foi utilizado tempo de 15 segundos de carregamento. Identificações que tiveram contato com a interface, entre

duas fases diferentes ou entre duas diferentes lamelas ou apresentaram fratura foram descartadas. Utilizou-se um conjunto de no mínimo cinco identações perfeitas nas fases e lamelas e quinze identações nos perfis dos revestimentos para realização da média e desvio

Além dos ensaios de microdureza também foram feitas medidas de dureza, em amostra embutida e polida do alumineto de ferro "bulk" de acordo com as orientações e critérios da ABNT NBR NM ISO 6507-1: 2008. Foram tomadas cinco identações em cada amostra. Uma carga de 292,3 N durante um tempo de 10 s com penetrador Vickers foi aplicada para obter a dureza HV30 10s em um durômetro Emco test M4C 025 G3M com ampliação de 150 x.

### 3.1 PRODUÇÃO DO ALUMINETO DE FERRO

O Alumineto de Ferro deste estudo,  $\text{Fe}_3\text{Al-Fe}_3\text{AlC}_x(\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa)$  foi produzido por uma técnica de Processamento Reativo de Líquidos - PRL que consiste de quatro etapas: fusão do alumínio e do aço-carbono separadamente, vazamento dos metais precursores com controle de massa, reação de formação do compósito e vazamento do compósito obtido. O aspecto fundamental desta rota de processamento é a reatividade do líquido em relação ao outro componente do sistema, que pode ser sólido ou outro líquido. Outro aspecto desta técnica em relação às técnicas convencionais de fusão e fundição é que a reação de formação do compósito ocorre em um reator fora do forno de fusão.

#### 3.1.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados nesta etapa foram de sucata de aço de baixo carbono SAE 1006, alumínio comercial puro em lingote com 99,5% min Al e carburante de grafite. As composições das matérias-primas são apresentadas na TABELA 7 e na TABELA 8.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUCATA DE AÇO

<b>Elemento (% em massa)</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
<b>Sucata de aço</b>	97,6	0,03	1,94	0,30	0,017	0,013

FONTE: O autor(2016).

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO LINGOTE DE ALUMÍNIO

<b>Elemento (% massa)</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>	<b>Zn</b>
<b>Lingote Alumínio</b>	99,5	0,097	0,330	0,017	0,005	0,003	0,019

FONTE: O autor(2016).

### 3.1.2 Processamento do Alumineto de Ferro

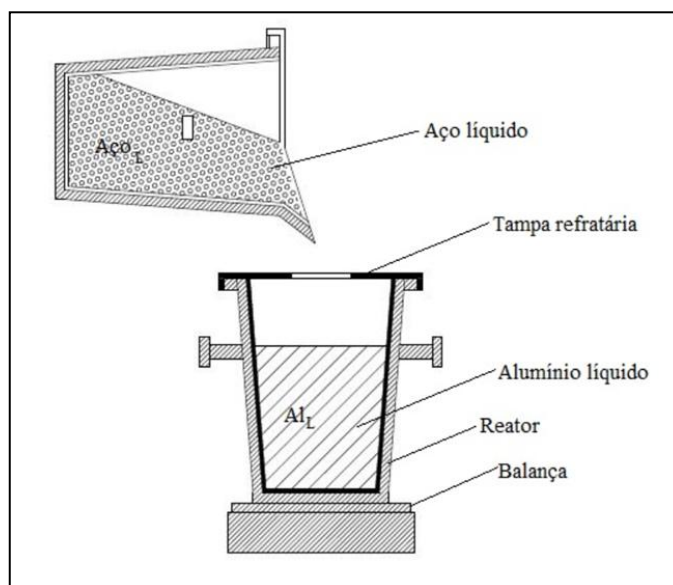
Os metais foram fundidos separadamente. A sucata de aço foi fundida em um forno a indução industrial Inductotherm com capacidade de 600 kg e frequência de 1200 Hz até atingir a temperatura de 1590°C. O carbono foi adicionado na forma de carburante de grafite para se obter 1% em massa de carbono. O lingote de alumínio foi fundido em um forno a cadinho até atingir a temperatura de 750°C sem a utilização de fluxo de proteção. As quantidades de alumínio, aço e carbono foram formuladas para ser obter  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  com 15% em massa de alumínio e em torno de 33% da fase  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{C}_x$ .

Um reator com capacidade para 30 kg foi utilizado para o Processamento Reativo de Líquido - PRL. O reator foi revestido com areia de sílica aglomerada com bentonita e silicato de sódio ( *$\text{SiO}_2$ -bentonita-silicato de sódio*) e aquecido, com maçarico a gás GLP até 1300°C. Após o aquecimento o reator foi colocado sobre uma balança eletrônica e tampado com uma cobertura de manta isolante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com uma abertura central para o vazamento dos metais precursores. Inicialmente o alumínio foi vazado no reator e depois o aço líquido foi vazado sobre o alumínio com controle de massa. Na sequência, a mistura foi agitada durante 30 segundos com um bastão de aço aquecido. Finalmente, a tampa foi retirada, a escória



removida e o conteúdo vazado em um molde de areia de cura a frio para produzir placas de dimensões 300 mm x 150 mm x 10 mm. A FIGURA 44 mostra a representação esquemática do Processamento Reativo de Líquidos, utilizado neste trabalho.

FIGURA 44 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO REATIVO DE LÍQUIDOS - PRL



FONTE: O autor (2015)

Durante o processo de reação foi possível verificar a mudança na coloração do composto, que com a mistura mudou para uma tonalidade mais clara, provavelmente, resultado da reação exotérmica de formação do intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

Após a quebra de canal cada uma das placas obtidas ficou com 4,5 kg. Uma das placas foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Desde a caracterização até a moagem do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

### 3.1.3 Caracterização do composto formado

As técnicas de análise utilizadas na caracterização do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  estão descritas na TABELA 9.

TABELA 9 - PROCESSOS DE ANÁLISE EFETUADOS NO MATERIAL OBTIDO PELA FUSÃO

PROCESSO DE ANÁLISE	PROPÓSITO
Microscopia Óptica - MO	Visualização de poros, inclusões sólidas, uniformidade e morfologia do material.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV + EDS)	Visualização da microestrutura, análise semiquantitativa da composição química.
Espectrofotometria de Absorção Atômica, Espectrofotometria de Emissão Ótica e Método Combustão Direta Infravermelho	Análise quantitativa da composição química.
Microscopia Eletrônica de Transmissão	Verificar ocorrência ou não de precipitados e obter o padrão de difração.
Difração de Raios x	Deteção das fases formadas e da formação de fases intermediária.
Microdureza Vickers	Indicativo de cada fase
Dureza Rockwell e Vickers	Verificar a propriedade do material obtido
Massa específica	Indicativo de formação das fases.
Módulo de Elasticidade	Verificar as propriedades mecânicas do material

FONTE: O autor (2016).

Em uma pequena amostra do material obtido foi realizado um tratamento de recozimento a temperatura de 550°C por 10 h, em forno elétrico tipo mufla, com o objetivo de verificar a ocorrência de alteração na microestrutura devido as transformações alotrópicas que ocorrem nesta temperatura. Após o recozimento foi preparada por metalografia uma amostra e caracterizada com e sem ataque químico pelas técnicas de MO, MEV e DRX.

Para as microscopias as amostras foram preparadas por técnicas metalográficas e após o polimento foram utilizados diversos reagentes na tentativa de revelar fases presentes e verificar a presença ou não de precipitados. Os reagentes utilizados estão mostrados no APÊNDICE B.

As fases cristalinas foram determinadas por difração de raios x (DRX). Para a quantificação das fases presentes, foi feito refinamento pelo método Rietveld e as informações necessárias para desenvolver o refinamento são apresentadas na TABELA 10.

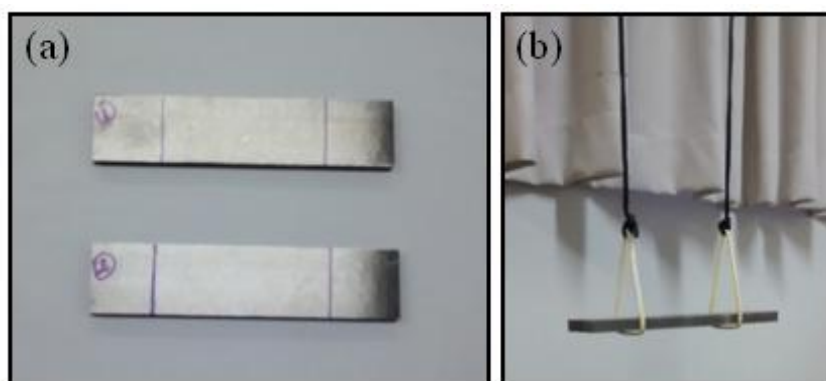
TABELA 10 - INFORMAÇÕES DAS FASES PARA REFINAMENTO RIETVIELD

Fase	Grupo Espacial	Parâmetro de rede $a$ (Å)	Referência	Átomos	Multiplicidade	Wyckoff letter	Fator de Ocupação
FeAl	Pm-3m	2,91	000-45-0983 [Baker, 1993]	Fe Al	1	a b	1
Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>	Pm-3m	3,77	00-29-0044 [Jiménez, 2011]	Fe	3	c	1
				Al C	1	a b	0,5
Fe <sub>3</sub> Al	Fm-3m	5,82	000-50-0955 [Kopecek, 1999]	Fe	4	a	1
				Fe		b	0,4
				Al	8	c	0,6
				Fe Al			0,8 0,2

FONTE: O autor(2016).

O módulo de elasticidade foi obtido pelo método *Impulse Excitation of Vibration* (Resposta ao Impulso de Excitação) de acordo com norma ASTM E1876-09 em 2 corpos de prova usinado com dimensões 32,0 mm x 145 mm, volume 33,915 mm<sup>3</sup>, massa de 216,3 g, densidade de 6,378 g/cm<sup>3</sup>. A aquisição de dados foi feita utilizando o software MATLAB com uma metodologia desenvolvida pelo Prof. Dr. Paulo Novak- UTFPR, Campus Pato Branco. A FIGURA 45 mostra os corpos de provas utilizados e o sistema montado para a excitação e captação de som.

FIGURA 45 - MÓDULO DE ELASTICIDADE PELA RESPOSTA AO IMPULSO DE EXCITAÇÃO



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) corpo de prova do módulo de elasticidade  
(b) montagem do sistema para excitação e captação do som

Neste método o som é captado através de um microfone em uma das extremidades da barra e com um martelo é feita a excitação na outra extremidade. O som é convertido através de um transdutor de ondas, para frequência e por meio dos cálculos indicados na Norma para módulo de elasticidade.

### 3.2 PREPARAÇÕES DOS PÓS PARA ASPERSÃO

Para o processo de deposição do composto foi necessário preparar os pós para as condições de aplicação.

#### 3.2.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados nesta etapa foram o alumínio em pó com pureza superior a 99% (*Metco* 54NS-1) com tamanho de partícula entre 45 e 150  $\mu\text{m}$  (-150  $\mu\text{m}$  e +45  $\mu\text{m}$ ) e o intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) obtido pelo PRL descrito na etapa anterior.

#### 3.2.2 Moagem do Alumineto de Ferro - $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$

A quantidade de material necessária para realizar as deposições planejadas foi calculada em 400 g. Devido as características de dureza associada a alta tenacidade, o lingote foi usinado por meio de fresamento para obter cavacos pequenos, para posterior moagem. Esta técnica foi utilizada por Varin, Bystrzycki e Calka (1998). O fresamento foi efetuado em um Centro de Usinagem Vertical Marca Veker modelo CVK-800 com inserto Pastilha Mitsubishi AOMT 123608 PEER H Cobertura VPI5TF até obter 420 g do material. Foi considerada uma perda de 5% nos processos de preparação (moagem e homogeneização) do material. A FIGURA 46 mostra os cavacos obtidos a partir do fresamento.

FIGURA 46 - CAVACOS DA USINAGEM DO MATERIAL EM FRESADORA



FONTE: O autor (2016).

Os cavacos foram submetidos a uma moagem em moinho construído para este fim, para obter o material nas dimensões entre  $-75 \mu\text{m}$  a  $+38 \mu\text{m}$ .

#### 3.2.2.1 Moagem para dimensões micrométricas do $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$

Na moagem micrométrica do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  os cavacos foram reduzidos a dimensão entre 38 e  $75 \mu\text{m}$  em um moinho de bolas tipo *Atritor*, construído na UTFPR - Campus Pato Branco. O moinho foi confeccionado especialmente para a moagem do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  e os detalhes estão mostrados no APÊNDICE C.

Devido à capacidade do moinho, as 420 g do material foram divididas em porções de 21 g ou de 10,5 g. A quantidade de esferas foi de 357 g. Um estudo foi realizado para verificar as melhores condições do processo de moagem. Experimentos com esferas de 6 mm, de 3 mm e proporção de 60% de esferas de 6 mm e 40% de esferas de 3 mm foram utilizados. Também foi testada a relação de 17/1 e 34/1 em massa de relação bola/material. Como o moinho não tem sistema de resfriamento tempos curtos foram utilizados variando em 15 minutos, 30 minutos e 40 minutos. Para esta etapa foi utilizado uma rotação de 600 rpm. Os dados dos experimentos estão mostrados no APÊNDICE D.

Pela análise dos resultados foi verificado que o procedimento que obteve a melhor relação eficiência/tempo, para a redução do cavaco, foi com: 21 g de material, relação massa

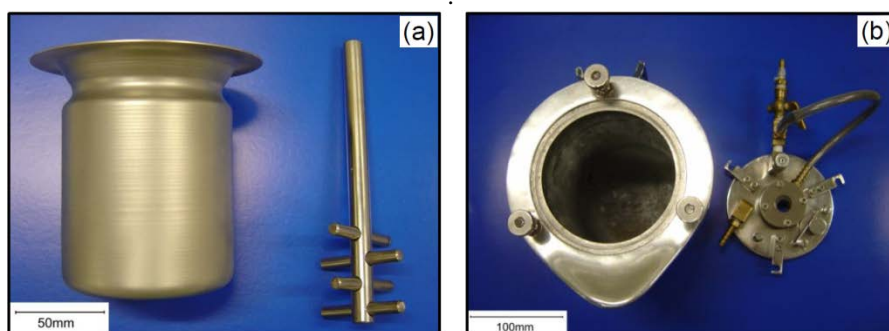
bolas/massa material de 17/1, esferas de 6 mm, com tempo de moagem de 30 minutos. Nesta condição foi efetuado todo o processo de moagem do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ . Após a moagem do cavaco, o material foi peneirado e o resíduo que estava com partícula acima de  $75\text{ }\mu\text{m}$  (272 g) foi novamente moído nas mesmas condições, exceto o tempo, que foi reduzido para 15 minutos para que a maior parte possível do material ficasse entre 38 e  $75\text{ }\mu\text{m}$ . Esta etapa do processo foi realizada no Laboratório de Materiais da UTFPR - Campus Pato Branco.

A verificação da morfologia e do tamanho médio das partículas foi feita através de imagens obtidas por microscopia ótica.

### 3.2.2.2 Moagem para dimensões nanométricas do $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$

O pó de tamanho micrometro ( $-75\text{ }\mu\text{m} +38\text{ }\mu\text{m}$ ) foi submetido a uma moagem de alta energia (MAE) à seco, para obter pós nanométrico ( $< 100\text{ nm}$ ). O equipamento utilizado nesta etapa, foi um moinho de esferas, de alta energia, do tipo ATRITOR, modelo 01-HD da Union Process, com inversor de frequência para controle da velocidade de rotação, equipado com recipiente de moagem (jarro) com capacidade de 750 mL, em aço inoxidável AISI 316 com sistema de refrigeração por água para evitar o aquecimento excessivo do ferramental e do material. Foram utilizadas hastes de aço inoxidável, provido de braços de Colmonoy - liga de níquel com características especiais de resistência ao desgaste. A FIGURA 47 mostra o detalhe do jarro, hastes e sistema de arrefecimento de um moinho do modelo utilizado.

FIGURA 47 - DETALHES DO MOINHO ATRITOR



FONTE: KUBASKI (2010).

LEGENDA: (a) jarro e haste

(b) camisa de água e tampa especial para moagem com atmosfera controlada

Como elementos moedores foram utilizados esferas de aço Aço SAE 52100 com diâmetro de 1/4 pol. (6,35 mm). Para uma relação massa esferas/material de 20/1 foi utilizando 100 g material e 2000 g de esferas para cada moagem. Foi empregado na moagem uma rotação de 600 rpm com um tempo de moagem de 12 horas para obter o tamanho médio de partículas esperado. Após a moagem de duas porções (100 g cada) o material foi homogeneizado em um misturador do tipo Y, de aço inoxidável, com capacidade para 200 ml, com rotação de 30 rpm durante 30 minutos. O processo de moagem nanométrica foi realizado no Laboratório de Moagem da UEPG.

### 3.2.3 Preparação do pó de Alumínio

Para este trabalho foi utilizado Alumínio comercial, fornecido pela ALCOA com pureza superior a 98%. O pó de Alumínio foi peneirado em peneira vibratória marca Vibrotech modelo CT25, em malhas da série Taylor com 100# (abertura 0,150 mm), 150# (abertura 0,106 mm), 200# (abertura 0,075 mm) e 400# (abertura 0,038 mm), para obter o tamanho médio de partículas entre 75 e 150  $\mu\text{m}$ .

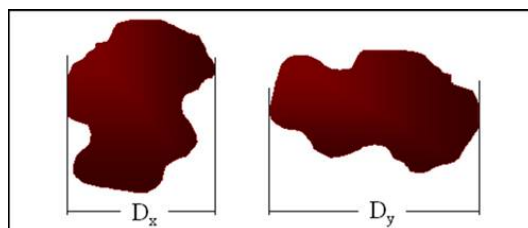
Zivkovic e Dobovisek (1977) sugerem um tratamento térmico, para retirar a umidade e reduzir o hidróxido de alumínio, a uma temperatura de 427°C. Este procedimento foi feito em um forno tipo Mufla Jung modelo 912, com um tempo de 4 horas. Após a retirada do forno, o material foi imediatamente armazenado em potes herméticos, com saquinhos de sílica-gel até o momento da aplicação.

### 3.2.4 Caracterização dos Pós Utilizados

Os pós de Alumínio e Alumineto de Ferro micrométricos foram caracterizados em relação ao tamanho e a morfologia por MEV e o  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  nanométrico por FEG e por TEM.

Para verificar o tamanho foi utilizado o *software* ImageJ de tratamento de imagem. Foi utilizado como parâmetro para a medição de tamanho de partículas irregulares o método do diâmetro médio de Feret ( $D_{\text{médio}}$ ), representado na FIGURA 48.

FIGURA 48 - REPRESENTAÇÃO DO DIÂMETRO DE FERET



FONTE: Adaptada de CAETANO (2010)

O Diâmetro de Feret é obtido pela EQUAÇÃO 5.

$$D_{\text{médio}} = (D_X + D_Y)/2 \quad (5)$$

Onde,

$D_x$  é o diâmetro mínimo de Feret

$D_y$  é o diâmetro máximo de Feret (PAPINI, 2003).

### 3.3 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO PARA DEPOSIÇÃO POR MEIO DE MOAGEM RÁPIDA

O compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ foi produzido por uma técnica aqui chamada de Moagem Rápida (MR). Esta técnica apresenta como características a utilização de um material de uma dureza maior (intermetálico Fe<sub>3</sub>Al-κ) e com tamanho de partícula menor (nanométrico, submicrométrico ou micrométrico < 38 μm) sendo o outro material de baixa dureza (Alumínio) e de maior tamanho de partícula (+75 - 150 μm). O objetivo fundamental da MR é recobrir o metal de partículas de dimensões nanométricas, garantido um meio para aplicação por FSp.

A MR difere de outras técnicas utilizadas na preparação de pós para aspersão térmica que apresentam características similares como o *mechanical alloying*, mecano-fusão e *cladding* de pós-compósitos. A Mecano-fusão se utiliza de interações mecânico-térmicas para alterar as características do pó, tais como, forma, tamanho e composição (HERMAN et al. (1992)). Uma das principais diferenças que se pode destacar da MR em relação aos processos de *mechanical alloying* e mecano-fusão é em relação as reações de estado sólido. Estes processos podem produzir reações de estado sólido em misturas de pós metálicos



(CSANÁDY, et al. 1997), enquanto que na MR o objetivo principal é a obtenção de revestimentos homogêneos e sem modificações de composição química dos materiais precursores, ou seja, apenas interação mecânica.

A técnica de *cladding* de pós-compósitos se apresenta com características similares a mistura de alta energia. No *cladding* de pós-compósitos, a partícula cerâmica ou intermetálico é recoberta pelo material de alta tenacidade, normalmente um metal. Na MR ocorre o inverso, o material de alta dureza é que reveste a partícula de menor dureza, outra diferença é que no *cladding* de pós-compósitos o revestimento é realizado por meio de alguma técnica de revestimento de filmes finos como *chemical vapor deposition* (CVD) (FAUCHAIS et al., 2010).

Assim, para este trabalho foi utilizado como partículas hospedeiras (de acolhimento) o alumínio, enquanto que, as partículas de Fe<sub>3</sub>Al-κ se comportaram como hóspedes.

### 3.3.1 Materiais

Um estudo prévio para avaliar a interação das partículas durante o processo de mistura foi fundamental para obter os revestimentos com as propriedades desejadas. Este estudo consistiu em avaliar o tempo de mistura para as duas proporções (80% Al + 20% de Fe<sub>3</sub>Al-κ e 60 % Al + 40% Fe<sub>3</sub>Al-κ) que oferecesse a melhor condição para o modelo da mistura proposto.

A TABELA11 mostra as proporções e códigos utilizados para as amostras, sendo que as duas primeiras letras indicam o material (F para Fe<sub>3</sub>Al-κ e A para o alumínio) os dois dígitos que seguem indicam a quantidade de Fe<sub>3</sub>Al-κ na mistura ( 20% e 40%) e a última letra representa a condição do Fe<sub>3</sub>Al-κ sendo M para Micrométrico e N para Nanométrico.

TABELA 11 - CÓDIGO DAS AMOSTRAS

Amostra	Alumínio		Fe <sub>3</sub> Al-κ	
	% massa	G	% massa	g
FA20N	80	64	20	16
FA40N	60	48	40	32
FA40M	60	16	40	64

FONTE: O autor(2016).

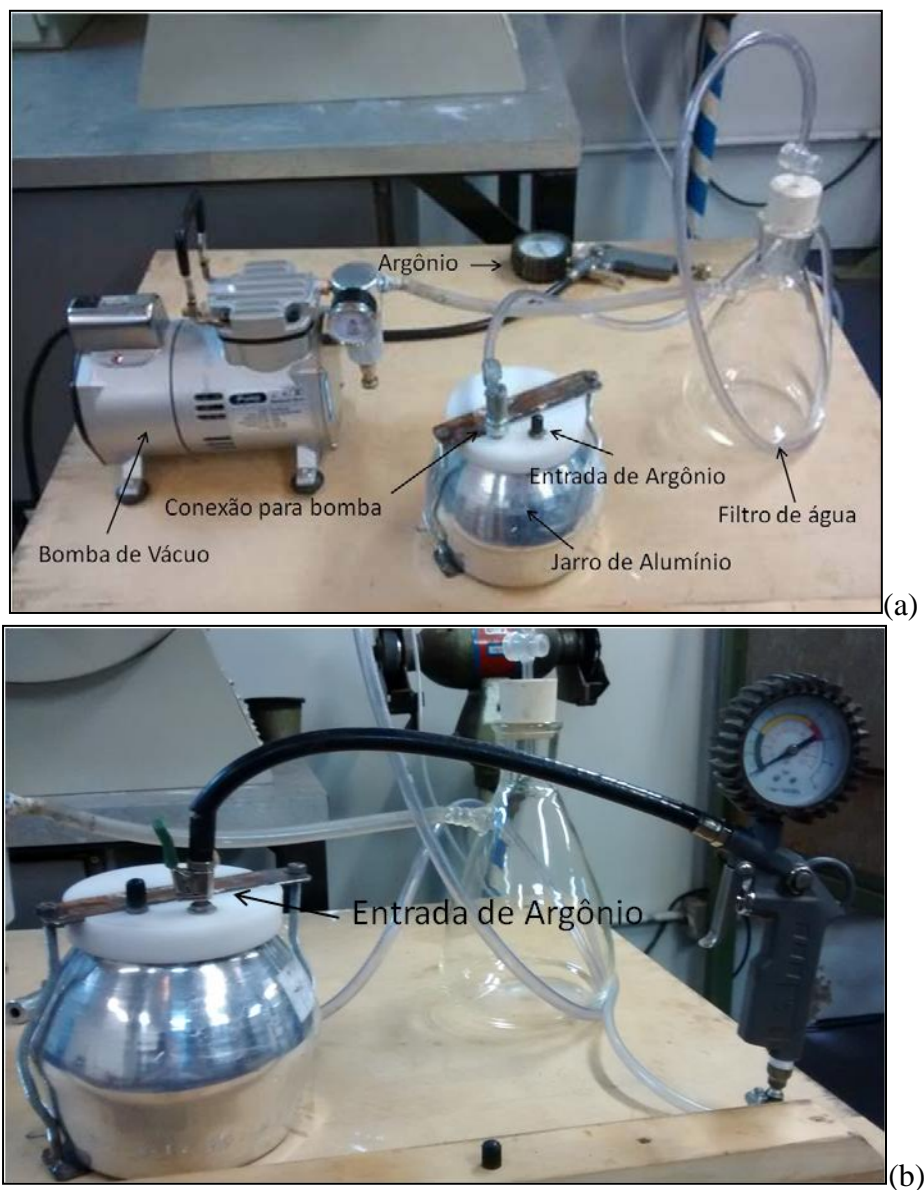
### 3.3.2 Preparação do compósito

A primeira etapa do processo de produção do compósito consistiu em realizar uma homogeneização dos dois materiais pesados, em um misturador tipo Y, durante 30 minutos, adicionando ao alumínio o intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  para as 3 condições estudadas: com 20% e 40% do intermetálico com partículas nanométricas (FA20N e FA40N) e com 40% do intermetálico com partícula micrométrica  $< 38 \mu\text{m}$  (FA40M). Após cada mistura, o moinho foi devidamente limpo e seco para evitar contaminação.

Para que ocorresse interação mecânica entre as partículas de pó, as amostras foram submetidas ao processo utilizando um moinho de bolas com jarro de alumínio, com esferas de aço cromo de tamanhos 8 mm e 6 mm. O volume ocupado pelas bolas e material foi em proporção de 10:1, sendo 80 g de material e 800 g de esferas, ocupando 25% do volume do jarro. Para cada condição foram efetuadas 3 misturas de modo a obter 240 g de cada amostra.

Para que não ocorresse oxidação do Alumínio durante o processo de MR, o moinho de Alumínio foi construído de forma que ficasse vedado, com um sistema de válvula para entrada e saída de gases. Os pós de Alumínio e de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  foram colocados no jarro com as bolas e submetido a vácuo com bomba marca PUMP vazão de 53 a 58 L/min, vácuo máximo de 85,5 kPa, para retirada do ar e posteriormente foi submetida a uma atmosfera controlada com gás Argônio para solda, comercialmente puro. A FIGURA 49 mostra o sistema que foi montado para o vácuo do material.

FIGURA 49 - SISTEMA PARA ATMOSFERA CONTROLADA DA MOAGEM



FONTE: O autor(2016).

LEGENDA: (a) Montagem do Sistema  
(b) detalhe da entrada de argônio no jarro

O controle da atmosfera foi feita através do seguinte procedimento: 1 minuto de vácuo com pressão de 80 psi; 1 minuto com injeção contínua de Argônio com pressão de 30 psi com o circuito aberto para expulsão do Ar; Com o circuito fechado o Argônio foi injetado até obter uma pressão interna de  $1,5 \text{ kg/cm}^2$ .

O processo de MR foi realizado em um moinho do tipo rápido de laboratório, também conhecido como "periquito", da Sevitech, modelo LT 242, que consiste em um sistema com uma base para o jarro que gira de modo excêntrico, com potência de 1HP e rotação 380 rpm. A FIGURA 50 mostra o equipamento e o detalhe do moinho que foi utilizado.

FIGURA 50 - MOINHO RÁPIDO DE LABORATÓRIO ("PERIQUITO")



FONTE: O autor(2016).

Tempos curtos para a MR foram utilizados por 2 motivos: 1) para que não ocorresse uma interação muito grande nas partículas de modo que as partículas mais duras ( $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ ) não penetrassem na matriz mais mole, ou seja, ficassem na superfície do alumínio. 2) para que o alumínio não perdesse as características de resistência a corrosão, como acontece quando o alumínio sofre deformação plástica severa. Assim, foram realizados experimentos com tempo máximo de 30 minutos. Para que não ocorresse superaquecimento do material, uma vez que o moinho não possui sistema de arrefecimento com água, a cada cinco minutos de MR o moinho foi desligado e resfriado por 10 minutos com auxílio de uma ventoinha.

Para determinação do melhor tempo para a MR foram realizados experimentos prévios com cada uma das amostras. Para avaliar a morfologia da MR, após cada desligamento do moinho uma pequena amostra do material foi coletada para posterior análise e o moinho submetido novamente ao vácuo. Para facilitar a verificação posterior no código da amostra foi acrescentado dois dígitos indicando o tempo em minuto da MR (Ex. FA40N10 - Amostra com

40% de Fe<sub>3</sub>Al-κ nanométrico no Alumínio micrométrico misturados em moinho durante 10 minutos). Depois de preparado o compósito, o material foi colocado em potes herméticos com sacos de sílica-gel para armazenamento. Antes da aplicação os pós foram levados à estufa durante 24 h à 110°C para garantir que estivessem secos para aplicação.

Todo processo de preparação e MR dos pós foi elaborado nos laboratórios de materiais do DEMEC e da Engenharia Civil da UTFPR, campus Pato Branco.

### 3.3.3 Caracterização do Compósito

A caracterização dos pós do compósito formado foi realizada por MO, MEV, FEG e DRX.

## 3.4 DEPOSIÇÕES DO REVESTIMENTO

### 3.4.1 Materiais

Os substratos escolhidos para a deposição do revestimento foram de aço AISI 1020 com composições apresentadas na mostrados na TABELA12. Para as caracterizações das camadas e análise de resistência à corrosão foram utilizados corpos de prova com as dimensões 75 mm X 50 mm X 3 mm. Para os ensaios de dobramento foi utilizado o mesmo aço com dimensões de 75 mm X 50 mm X 1,5 mm. Para os ensaios de aderência foram preparados corpos de prova de acordo com a norma ASTM E633 - 13, com 25,4 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento.

TABELA12 - CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUBSTRATO

Certificado Gerdau		Norma ASTM A36/ NBR 7007 MR 250									
Bitola (pol)	Lote	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cu (%)	Cr (%)	LE (MPa)	LR (MPa)	Along (%)
2 x 1/8	4666387103	0,13	0,66	0,15	0,07	0,031	0,01	0,02	275	460	33,50
2x1/16	4666387106	0,13	0,66	0,15	0,07	0,031	0,01	0,02	275	460	33,50
1	1325859402	0,12	0,61	0,14	0,02	0,018	0,16	0,18	305	427	24

FONTE: RELATÓRIO DO CONTROLE DE QUALIDADE DA GERDAU S.A (2015).

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos, os substratos passaram pelo processo de jateamento recomendado para obter a limpeza e rugosidade desejada. A face do substrato a ser revestida foi jateada, por pressão, com abrasivo óxido de alumínio branco G30 (#36 mesh), utilizando ar comprimido como gás de transporte do abrasivo. Com uma distância de 150 mm do substrato foi utilizado pressão de jateamento de 80-100 psi, por um período de 60 a 90 s. O equipamento utilizado nesta etapa foi uma cabine de jateamento marca CMV modelo 65 9075. Após o jateamento, as amostras foram limpas, com jato de ar comprimido, lavadas com álcool doméstico e colocadas em estufa a 60°C por um período de no máximo 4 horas até a aplicação. Este procedimento garantiu uma superfície com grau de limpeza Sa3, de acordo com a comparação com os padrões de qualidade publicado pela Norma PETROBRÁS N-2568 (1996).

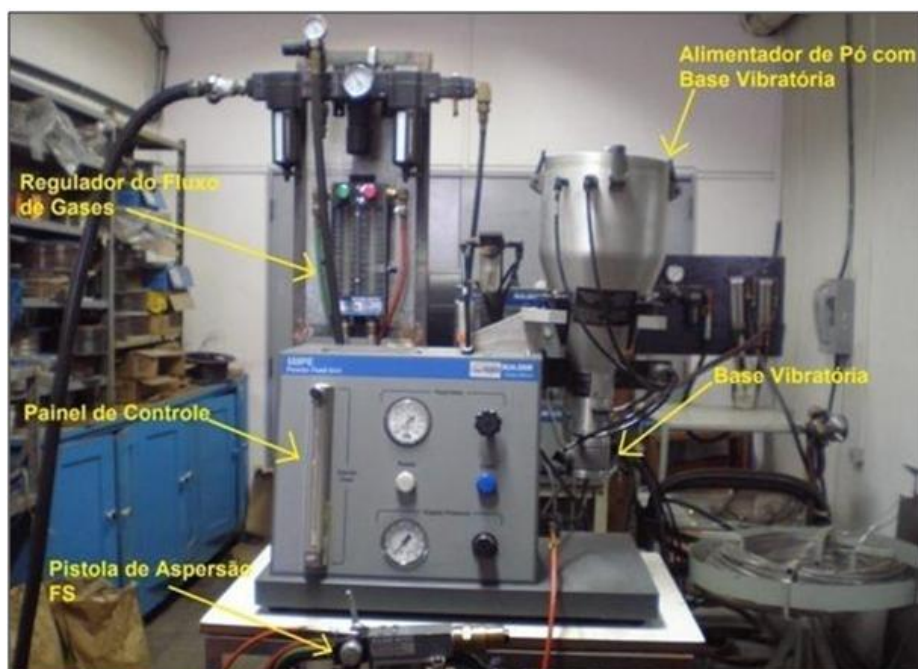
Foram feitas cinco medidas de rugosidade em cada amostra, seguindo as normas de medição ABNT NBR 4287:2002 utilizando o equipamento rugosímetro de contato mecânico - MITUTOYO SJ-201 que fornece as medidas de Ra (desvio médio aritmético), Rz (altura das irregularidades), Ry (altura máxima das irregularidades) e RSm (espaçamento médio das irregularidades nas medições horizontais).

### 3.4.2 Aspersão térmica do compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

O compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ foi depositado sobre placas e tarugos de aço carbono 1020 por meio do processo de Aspersão Térmica Chama a pó, com chama Oxiacetilênica. Este processo permite a utilização de misturas de aporte na forma de pó e apresenta condições de controle de alguns parâmetros.

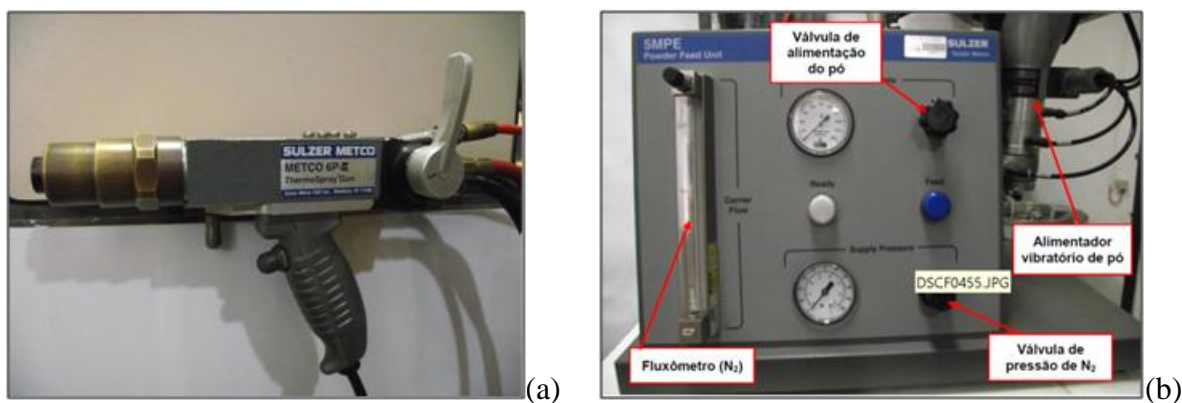
Todo o processo de deposição dos revestimentos foi realizado no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da UFPR. Utilizou-se como equipamento a pistola METCO 6P-II fabricada pela Sulzer Metco com uma unidade alimentadora de pó do modelo 5MPE do mesmo fabricante em uma cabine com sistema de exaustão e retirada do pó por lâmina de água. Os detalhes do equipamento estão mostrados na FIGURA 51 e na FIGURA 52.

FIGURA 51 - EQUIPAMENTO DE CONTROLE DO PROCESSO DO LABATS



FONTE: LABATS/ DAMEC/UFPR ( 2012).

FIGURA 52 - DETALHES DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NA DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO



FONTE: LABATS/ DAMEC/UFPR ( 2012)

LEGENDA: (a) pistola de aspersão

(b) painel de controle de processo de aspersão térmica

A pistola foi mantida perpendicular ao substrato. Com base nos estudos de avaliação por experimentos eletroquímico em água do mar de HAN *et al.* (2009) e existência de porosidade passante por Paredes *et al.* (2009), ambos em camadas de alumínio depositadas por



FSp, foi construído um revestimento de 250 – 300  $\mu\text{m}$  de espessura para o ensaio de Corrosão e Adesão, camada de 600  $\mu\text{m}$  de espessura para microanálise e microdureza e camada entre 200 e 250  $\mu\text{m}$  de espessura para ensaio de dobramento. A FIGURA 53 mostra o momento da aplicação da camada.

FIGURA 53 - APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ



FONTE: O autor (2016).

Foram determinados, previamente, parâmetros de controle nos processos de aspersão para o compósito a fim de obter uma resistência mecânica entre o substrato e a camada depositada e reduzir a porosidade do revestimento. Os valores dos parâmetros utilizados estão mostrados na TABELA13 e as condições ambientais estão mostradas na TABELA 14.

TABELA 13 - VARIÁVEIS CONTROLÁVEIS UTILIZADAS NO PROCESSO DE ASPERSÃO DO COMPÓSITO

Parâmetros	Valores Utilizados
Fluxo de Nitrogênio	15 SCFH (0,424m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
Fluxo de Oxigênio	80 SCFH (2,265m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
Fluxo de Acetileno	40 SCFH (1,132m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
Pressão de Nitrogênio	52 psi (358 kPa)
Pressão de Oxigênio	58 psi (400 kPa)
Pressão de Acetileno	15 psi (103 kPa)
Taxa de Alimentação	0,5 gs <sup>-1</sup>
Número de passes	3
Velocidade de deslocamento da Pistola	Aprox. 150cmmin <sup>-1</sup>

FONTE: O autor(2016).



TABELA 14 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DURANTE A APLICAÇÃO DO COMPOSTO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

<b>Condições</b>	<b>Aplicação FA20N</b>	<b>Aplicação FA40N</b>	<b>Aplicação FA40M</b>
Umidade Relativa do Ar	67 %	46 %	66 %
Temperatura Ambiente	25 °C	31,1 °C	19 °C

FONTE: O autor (2016).

A velocidade das partículas, taxa de deposição e temperatura foram medidas através do equipamento DPV - Evolution da TECNAR Modelo BL- 3200 As-Bi. Para isso foram utilizados os mesmos parâmetros da aplicação.

Como variáveis de estudo foram utilizados proporção 20% e 40% de Fe<sub>3</sub>Al-κ nanométrico no alumínio, 40% de Fe<sub>3</sub>Al-κ micrométrico no alumínio, distância de aspersão (150 mm e 200 mm), temperatura de pré-aquecimento (120°C e 200°C), Foi mantido constante o número de passes (3) e os parâmetros de processo (pressão e fluxo de gases e a taxa de alimentação).

A identificação dos revestimentos está mostrada na TABELA15. Para cada condição foram preparados corpos de prova para: análise de corrosão, metalografia, ensaios de dobramento e adesão. Para o tratamento estatístico do ensaio de Aderência foram preparados 5 corpos de prova e para os demais ensaios 2 corpos de prova para cada condição.

TABELA 15 - SISTEMA DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA APLICAÇÃO DA CAMADA POR ASPERSÃO TÉRMICA

<b>Identificação</b>	<b>Fe<sub>3</sub>Al %massa</b>	<b>Al %massa</b>	<b>Condição granulométrica</b>	<b>Distância do Substrato</b>	<b>Temperatura do Pré- Aquecimento do substrato (°C)</b>
FA20ND1A1	20	80	Nano	150	120
FA20ND1A2	20	80	Nano	150	200
FA20ND2A1	20	80	Nano	200	120
FA20ND2A2	20	80	Nano	200	200
FA40ND1A1	40	40	Nano	150	120
FA40ND1A2	40	40	Nano	150	200
FA40ND2A1	40	40	Nano	200	120
FA40ND2A2	40	40	Nano	200	200
FA40MD1A1	40	40	Micro	150	120
FA40MD1A2	40	40	Micro	150	200
FA40MD2A1	40	40	Micro	200	120
FA40MD2A2	40	40	Micro	200	200

FONTE: O autor (2016).

O pré-aquecimento do substrato foi feito através de maçarico com gás GLP.

Nesta etapa de processamento do revestimento, foi realizada a medida da velocidade das partículas durante a trajetória até o substrato no equipamento DPV Evolution da TECNAR. O sensor do equipamento foi devidamente posicionado próximo a saída do pó do injetor. As condições de operação do processo como taxa de alimentação, pressão e fluxo dos gases foram às mesmas utilizadas em todas as deposições.

### 3.4.3 Caracterização dos Revestimentos Aspergidos

A capacidade de caracterizar totalmente a microestrutura de um revestimento é fundamental para compreensão das propriedades em serviço e eventual otimização do revestimento e assim subsidiar estudos de melhoria do rendimento no futuro. Os ensaios e as técnicas utilizadas na caracterização do revestimento aspergido estão mostrados na TABELA 16.

TABELA 16 - PROCESSOS DE ANÁLISE E ENSAIOS EFETUADOS NO SUBSTRATO REVESTIDO COM O COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

PROCESSO DE ANÁLISE	PROPÓSITO
Microscopia Óptica - MO	Visualização de poros, inclusões sólidas, uniformidade, morfologia do material e medidas dimensionais de camada e panquecas
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV + EDS)	Visualização da microestrutura, análise semi-quantitativa da composição química
Difração de raios x	Deteção das fases formadas e da formação de fases intermediária
Microdureza Vickers	Como indicativo de formação de óxidos
Dureza Rockwell e Vickers	Verificar a propriedade do material obtido
Resistência ao dobramento	Avaliar a interferência de tensões residuais da aplicação
Medida de espessura de camada	Medir a espessura da camada depositada
Ensaio de adesão	Verificar a resistência a aderência do material
Potencial de Repouso RLP Curva Taef Voltametria	Resistência a corrosão

FONTE: O autor (2016).

A porosidade foi estimada utilizando o *software ImageJ* em diferentes secções do revestimento.

#### 3.4.3.1 Medição da espessura

No momento da aspersão, para definir o número de passes suficientes para atingir a espessura desejada, a medida foi realizada com micrômetro e por medidor de espessura de indução magnético modelo MITUTOYO Digi-Derm. Após a preparação metalográfica foi feita medição da camada por Microscopia Ótica através do software ImageJ, tomando 5 medidas na camada para cada condição realizada.

#### 3.4.3.2 Ensaio de dobramento

Para o ensaio de dobramento foi utilizado um dispositivo com mandril de diâmetro 13 mm e realizado de acordo com a Norma Petrobras N-2568/2011. Após o ensaio é verificado visualmente a região da dobra e o mesmo não deve apresentar deslocamento do revestimento. O ensaio foi realizado em dois corpos-de-prova. A TABELA17 mostra o critério de avaliação do Ensaio de dobramento. De acordo com a norma, trincas finas e curtas, na região próxima ao dobramento, são permitidas.

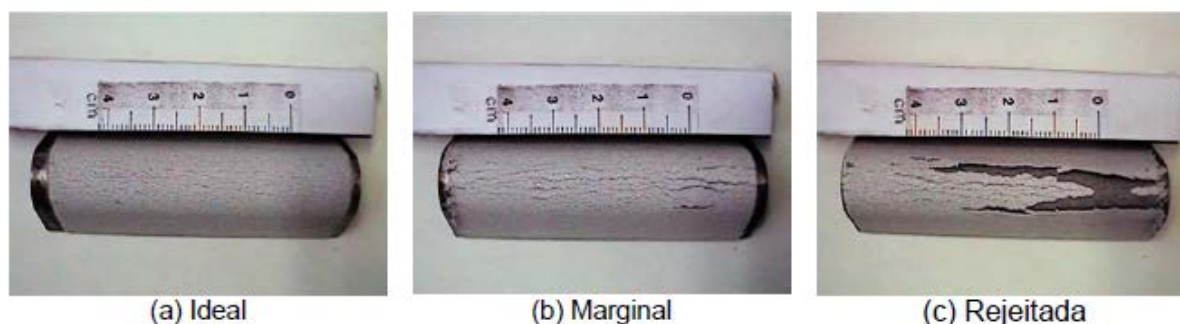
TABELA 17 - CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS

Condição	Aparência da Superfície
<b>Ideal</b>	Sem micro trincas ou micro trincas superficiais
<b>Marginal</b>	Contém micro trincas, sem desgarramento ou deslocamento da camada
<b>Rejeitada</b>	Contém trincas e fendas com desgarramento e deslocamento da camada

FONTE: NORMA PETROBRAS N-2568 (2011).

A FIGURA 54 mostra de forma visual os padrões de aceitação para avaliação do ensaio de dobramento.

FIGURA 54 - PADRÕES PARA AVALIAÇÃO DAS TRINCAS E DESCONTINUIDADES EM CORPOS-DE-PROVA REVESTIDOS E ENSAIADO POR DOBRAMENTO



FONTE: NORMA PETROBRAS N-2568 (2011).

### 3.4.3.3 Ensaio de adesão por tração

O ensaio de adesão foi realizado em conformidade com a norma ASTM C633 – 13 e ABNT NBR 15877 que indica um número mínimo de 5 amostras de formato cilíndrico com 25.4mm de diâmetro e espessura mínima de 300  $\mu\text{m}$ , para testar a adesão do revestimento usando como parâmetro a tensão de ruptura.

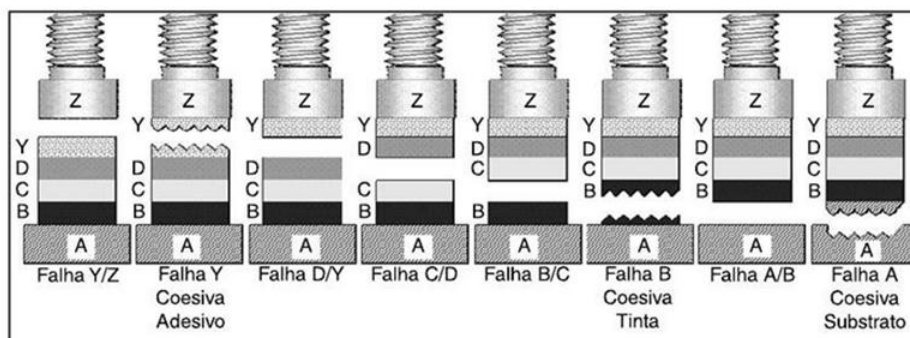
Os corpos de prova foram preparados com Adesivo de Epóxi tipo Araldite Profissional, da marca Brascola, de cura 90 min - ONU 3082. As duas partes do adesivo foram misturadas de acordo com as instruções do fabricante, e levadas em um equipamento de ultrassom L100 da Schuster por 10 minutos para eliminar as bolhas formadas na mistura. Uma quantidade de adesivo, de forma a cobrir toda a superfície, foi passada sobre o revestimento depositado e sobre a superfície jateada do contra corpo. Foi colocado em um dispositivo de alinhamento, com uma pressão por 24 horas. Em seguida o excesso de adesivo entre o corpo de prova e o contra corpo foi retirado com escova de aço.

Utilizando o dispositivo descrito na Norma ASTM C633 – 13 foi feito o ensaio em uma máquina Universal de Ensaio Marca EMIC de 100 kN, utilizando uma velocidade de 1mm/min. Para todas as condições foi feito, também, corpo de prova para testar a resistência do adesivo.

Através do exame do corpo de prova é possível ter um indicativo do tipo de falha que ocorre. A FIGURA 55 demonstra esquematicamente o tipo de falha, podendo ser falha adesiva quando ocorre na interface recobrimento/substrato, falha coesiva quando ocorre no interior do recobrimento ou falha mista que é uma combinação das duas anteriores e a falha

no adesivo que ocorre na interface com a parte sem revestimento do sistema e indica que a adesão e coesão ficaram acima do limite do adesivo.

FIGURA 55 - DESENHO ESQUEMÁTICO PARA INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO



FONTE: NORMA ABNT NBR 15877 (2010)

A Norma NBR 15877:2010 descreve como o substrato, A, e as sucessivas camadas de revestimento aplicadas com B, C, D, etc. e como Y o adesivo, que prende ao dispositivo de ensaio descrito como Z.

Após o rompimento do corpo de prova, eles foram identificados e dispostos lado a lado, sendo substrato com revestimento à esquerda e contraprova à direita e fotografadas com câmara digital Cool PIX L820 da Nikon.

#### 3.4.3.4 Ensaio de Microdureza

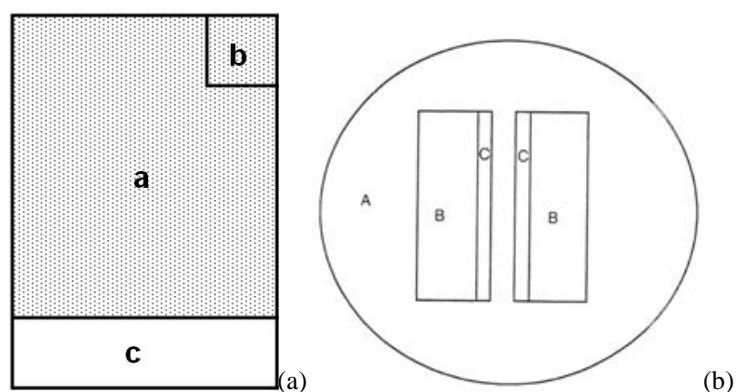
Os ensaios de microdureza foram feitos em um perfil longitudinal (em linha), no topo do revestimento polido, com distância de 0,5 mm entre as identações. Foram medidas 15 identações em cada um dos revestimentos. Também foram feitas medidas na seção do corte em cada uma das estruturas vistas pelo microscópio de 400x com cinco identações perfeitas em cada uma das estruturas apresentadas. As identações foram feitas nas amostras D2A1.

#### 3.4.3.5 Preparação metalográfica das camadas aspergidas

A preparação metalográfica foi realizada segundo a Norma ASTM E1920-03. Após o revestimento, as amostras, com o compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ, foram seccionadas em uma policorte

Exume com disco fino para materiais ferrosos da BueHler 11-4270-010B, rotação de 4000 rpm e avanço de 6 mm por minuto. A FIGURA 56 apresenta um esquema da área de avaliação das amostras revestidas e a montagem da amostra no embutimento.

FIGURA 56 - FIGURA ESQUEMÁTICA (a) DO CORTE DAS AMOSTRAS E EM (b) ESQUEMA DA MONTAGEM DA AMOSTRA NO EMBUTIMENTO PARA METALOGRAFIA



FONTE: Adaptada de SCHORR (1999).

LEGENDA: (b) esquema do corte das amostras (a - secção aspergida, b - área do corte e c - região de encaixe no dispositivo de apoio da aspersão - sem revestimento) - FONTE: O Autor (2016)  
(b) montagem das amostras no embutimento (A- baquelite, B- substrato de aço de baixo carbono e C- camada aspergida).

A área avaliada foi a parte inferior da secção b do corte mostrado na FIGURA 56. As amostras foram montadas de modo a ficar com os revestimentos face a face para protegê-los no processo de lixamento e polimento, conforme mostrado em (b).

A preparação metalográfica foi realizada nos laboratórios da UTFPR campus Curitiba e campus Ponta Grossa.

#### 3.4.3.6 Difractometria de Raios X (DRX)

As difratometrias dos revestimentos foram analisadas e comparadas com as dos pós precursores e do compósito formado, para verificar as interações que ocorreram durante a deposição.

### 3.4.3.7 Ensaios de corrosão no revestimento

Para a caracterização dos revestimentos metálicos é comum estudar os parâmetros eletroquímicos conhecidos como: Potencial de repouso, densidade de corrente no potencial de repouso e Resistência de polarização linear (RPL) e a curva de extrapolação TAFEL (ASTM, 1990; ASTM, 1994). Neste item está descrito um resumo da metodologia do ensaio de corrosão.

O ensaio de corrosão foi realizado sobre as amostras FA20N, FA40N e FA40M na condição D2A1, por intermédio do equipamento potenciostato/galvanostato, modelo PG-3901 da OMNIMETRA EQUIPAMENTOS. A área do estudo foi de  $1 \text{ cm}^2$ . Foram utilizadas tres técnicas de análise: Potencial de corrosão - 30 min; Resistência de Repouso Linear -RPL; Potência dinâmica catódico com eletrólito despolarizante.

A determinação do potencial de repouso (potencial de circuito aberto em função do tempo) foi realizada conforme descrito pela norma ASTM C-876/87 por intermédio do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de eletrodos, sendo um deles o material em estudo (revestimento de  $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ ).

A obtenção da densidade de corrente existente no potencial de corrosão ( $j_{\text{cor}}$ ) foi realizada conforme sugere o método de aproximação de altos potenciais. A densidade de corrente no potencial de repouso foi obtida pelo intercepto da extrapolação da reta linear no potencial de repouso, do gráfico gerado.

As normas ASTM G3-94 e ASTM G61-86 foram utilizadas para obter a curva de extrapolação de Tafel catódica e a ASTM G59-91 na caracterização da curva potenciodinâmica catódica.

Como eletrólito, para todas as técnicas, foi utilizado uma solução com 50g de Gel despolarizante e 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. O corpo-de-prova, lavado com etanol, foi encaixado no dispositivo e o potencial de repouso no estado estacionário feito com um tempo de 2 horas.

#### 3.4.3.7.1 Dados físico-químicos do despolarizante

Para avaliação do Potencial de Corrosão neste trabalho foi escolhido um Gel despolarizante, classificado como condutivo de média agressividade, comumente usado em

anodos de proteção catódica como eletrólito. A caracterização físico química do Gel despolarizante está descrita no APÊNDICE E. e os dados estão apresentados na TABELA18.

TABELA 18 - RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE

Parâmetros	Resultados
Resistividade mínima ( $\Omega\text{m}$ )	2
pH	12,6
$E_{\text{redox}}$ (mV)	464
$E_{\text{repouso}}$ (mV)	-650
C.R.H <sub>2</sub> O (%)	50
STH <sub>2</sub> (mV)	+330
Acidez total (meq/l)	0,007
Cloretos (mg/Kg)	<3,6
Sulfatos (mg/Kg)	<0,1

FONTE:O autor

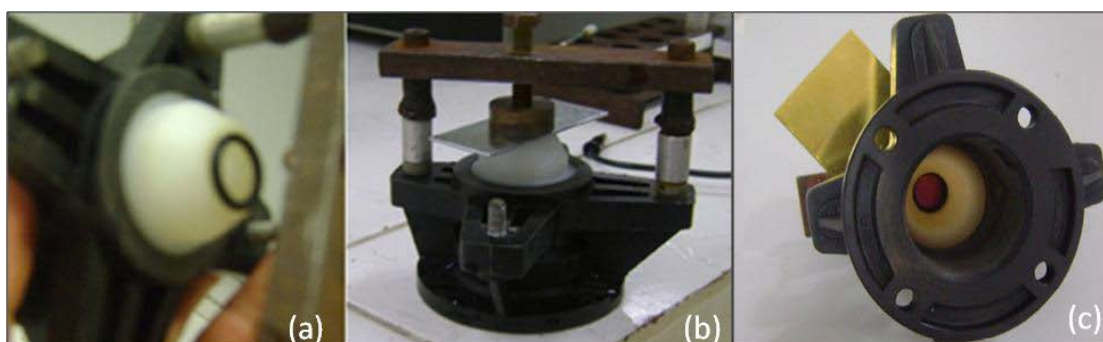
LEGENDA:  $E_{\text{redox}}$  - potencial redox  
 $E_{\text{repouso}}$  - potencial de repouso  
 C.R.H<sub>2</sub>O (%) - Capacidade de retenção de água em porcentagem  
 STH<sub>2</sub> -Sobretensão de hidrogênio  
 meq/l - miliequivalente por litro  
 mgKg<sup>-1</sup> - miligrama por kilo

#### 3.4.3.7.2 Montagem do Sistema

Para os ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica apropriada para trabalhar com chapas, com sistema de aperto e vedação para que não ocorra vazamento do eletrólito, onde o eletrodo de trabalho (ET) foi posicionado, conforme mostra a FIGURA 57.



FIGURA 57 - CÉLULA ELETROQUÍMICA APROPRIADA PARA TRABALHAR COM CHAPAS



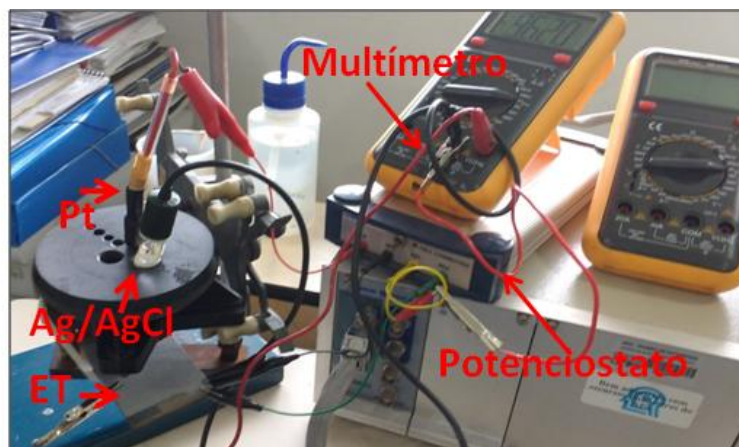
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) detalhe da área de contato com a chapa metálica  
 (b) montagem da célula de aperto  
 (c) detalhe da area metálica de trabalho (similar a utilizada com as amostras desse trabalho).

Após a montagem da célula eletroquímica de trabalho foi montado o sistema para aquisição dos dados através de um arranjo simples de três eletrodos, sendo um deles o material em estudo (revestimento de  $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$ ), que atua sempre como o eletrodo de trabalho (ET), tendo como referência o eletrodo de prata/cloreto de prata ( $\text{Ag/AgCl}$ ) saturado e como contra eletrodo, para fechar o circuito de corrente, o eletrodo de platina (Pt).

Os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo foram mantidos sempre em distância iguais para todas as medidas. A FIGURA 58 mostra a montagem do sistema para o ensaio potenciodinâmico de Corrosão.

FIGURA 58 - MONTAGEM DO SISTEMA DE TRABALHO PARA OS ENSAIOS POTENCIDINÂMICO DE CORROSÃO



FONTE: O autor (2016).

#### 3.4.3.7.3 Monitoramento do potencial de repouso

Antes do levantamento das curvas de polarização ou potenciodinâmicas catódicas, foi registrado o potencial de repouso ou potencial de circuito aberto em função do tempo, objetivando iniciar, ora a resistência de polarização linear, ora a potenciodinâmica catódica após a estabilização do potencial de repouso.

#### 3.4.3.7.4 Obtenção da resistência de polarização linear (RPL)

A resistência de polarização linear foi obtida do próprio *software* do equipamento que gera uma curva. Ao levantar a reta linear e com objetivo de reduzir a camada de óxido previamente formada durante a estabilização do potencial de repouso em  $-1080$  mV, aplicou-se um potencial de  $-30$  mV vs Ag/AgCl saturado, mais negativo que o valor do potencial de repouso, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico.

#### 3.4.3.7.5 Obtenção da densidade de corrente existente no potencial de repouso

Ao levantar a curva potenciodinâmica catódica, e com objetivo de reduzir a camada de óxido previamente formada durante a estabilização do potencial de repouso em  $-1120$  mV, aplicou-se um potencial de  $-200$  mV vs Ag/AgCl saturado, mais negativo que o valor do potencial de repouso, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico. A curva de polarização  $\log(|j|) \times E$  obtida sobre um eletrodo de trabalho de  $1 \text{ cm}^2$  de área pode ser representada com uma reta paralela aos eixos dos potenciais cruzando o eixo de  $\log$  da corrente. A obtenção da densidade de corrente existente no potencial de repouso ( $i_{\text{rep}}$ ) foi realizada como sugere o método de aproximação de altos potenciais modificados. A densidade de corrente no potencial de repouso foi obtida a partir do intercepto da tangente da curva experimental com uma reta perpendicular no potencial de repouso ou potencial de inversão.

#### 3.4.3.7.6 Caracterização da curva potenciodinâmica catódica com a obtenção da corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio

Os referidos modelos de curvas de polarização são obtidos com os pares de pontos ( $\log(|j|)$ ,  $E$ ) sendo que, para cada potencial de eletrodo aplicado ( $E$ ), a densidade de corrente total ( $j$ ) é obtida somando-se as correntes anódicas (positivas) e as correntes catódicas (negativas) de cada uma das reações de eletrodo que ocorrem na interface do sistema considerado. Para isto, é necessário primeiramente identificar as reações que ocorrem na interface de um sistema metal/meio e, no caso de polarização por ativação, para cada uma das reações identificadas, é necessário conhecer as constantes de Tafel anódica e catódica e o potencial estacionário de cada uma. No caso de polarização por concentração (redução do oxigênio), é necessário conhecer a ordem de grandeza da corrente limite. Finalmente, no caso de ocorrência de passivação é necessário conhecer a ordem de grandeza da corrente de passivação.

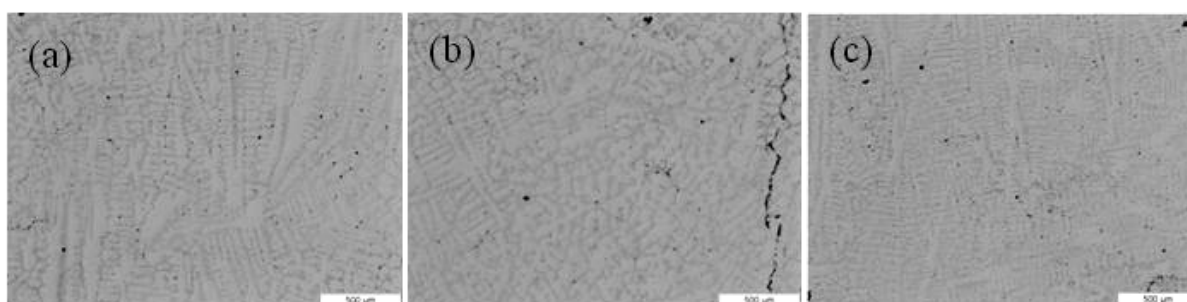
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente item são avaliados os resultados experimentais obtidos do material em estado bruto de solidificação - *bulk* (fundido), do material moído, dos pós que foram utilizados, da preparação dos pós compósitos e do revestimento depositado. Inicialmente, apresenta-se os resultados voltados às características, morfologia da solidificação e propriedades do intermetálico obtido pela fusão do aço e alumínio. A seguir, são apresentados os resultados do processo de moagem do intermetálicos, bem como, da preparação do compósito por Moagem Rápida (MR) e por fim, apresentam-se as características e as propriedades do revestimento depositado.

### 4.1 ALUMINETO DE FERRO

A avaliação morfológica da solidificação do material  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ ), produzido a partir do PRL foi realizada a partir da análise metalográfica e a FIGURA 59 mostra as micrografias óticas deste intermetálico, sem ataque.

FIGURA 59 - MICROSCOPIA ÓTICA DO MATERIAL FUNDIDO SEM ATAQUE COM AUMENTO DE 50X



FONTE: O autor (2016).

A micrografia apresenta duas fases distintas com crescimento dendrítico (a), pequenas trincas (b) e porosidade (c) provenientes da eliminação de gases.

#### 4.1.1 Composição Química e Fases

A TABELA 19 apresenta um resumo da composição química, após o processamento e solidificação, das amostras do  $\text{Fe}_3\text{Al-Fe}_3\text{AlC}_x$  produzidos por PRL obtida pelas técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica, Espectrometria de Absorção Atômica e Combustão de infravermelho.

TABELA 19 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS

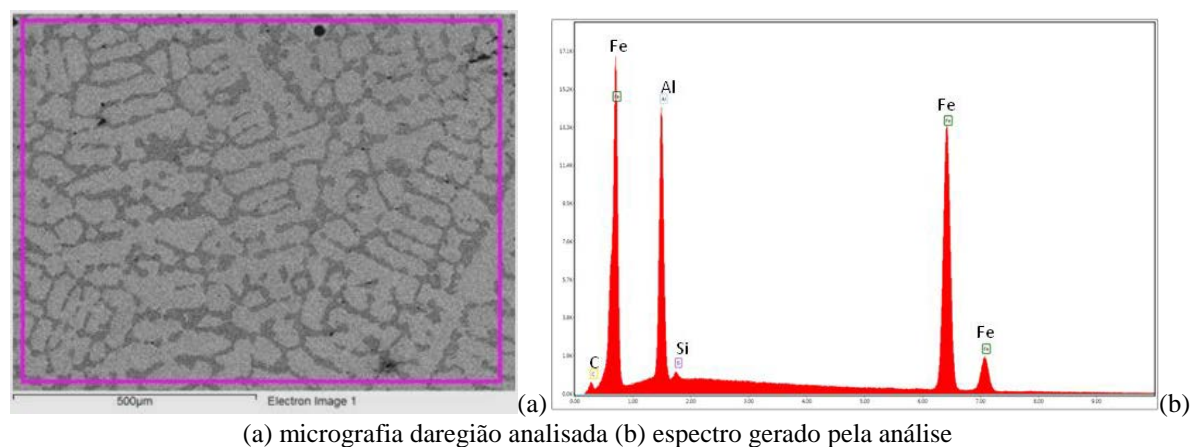
Elemento	Fe	Al	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
(% massa- wt.)	81,813	16,590	0,964	0,305	0,105	0,034	0,012	0,089	0,088
(% at.)	67,28	28,238	3,686	0,499	0,088	0,050	0,017	0,079	0,064

FONTE: O autor (2016).

A composição obtida encontra-se próximo do valor formulado (*target*) (15% em massa- 15 m%) de alumínio. O rendimento do alumínio no processo foi da ordem de 87% na fusão de aluminetos em forno de indução ao ar. Sikka et al (1998) relatou rendimentos da ordem de 96-98% e atribuiu estes valores ao efeito protetor do filme de óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre o alumínio fundido que atua como uma barreira protetora evitando maior oxidação do banho. No PRL proposto neste trabalho, os valores de rendimentos menores podem ser atribuídos a agitação durante a mistura dos metais e a agitação pós mistura, o que ocasiona uma maior exposição do banho ao ar e conseqüentemente a uma maior formação de óxidos.

Foi realizada, também, análise de composição química por EDS para os teores de Fe, Al e Si. A FIGURA 60 mostra a região que foi tomada para análise de área.

FIGURA 60 - MICROGRAFIA DA ÁREA MAPEADA PELO EDS



FONTE: O autor (2016).

O espectro da FIGURA 60(b) mostrou a presença de Fe, Al, C e Si. Os demais elementos químicos Mn, P, S, Cr e Cu por apresentarem valores baixos não foram detectados por este método semiquantitativo de análise. Os valores obtidos apresentados pela análise em % m (% wt) estão apresentados na TABELA 20 e foram 81,49 para o Fe, 16,48 para o Al e 0,469 para o Si. A análise do Carbono não foi considerada, por este método, devido à falta de confiabilidade, sendo que o seu valor, juntamente com os demais elementos, deve estar incluído nos 1,54% m, que não foi investigado.

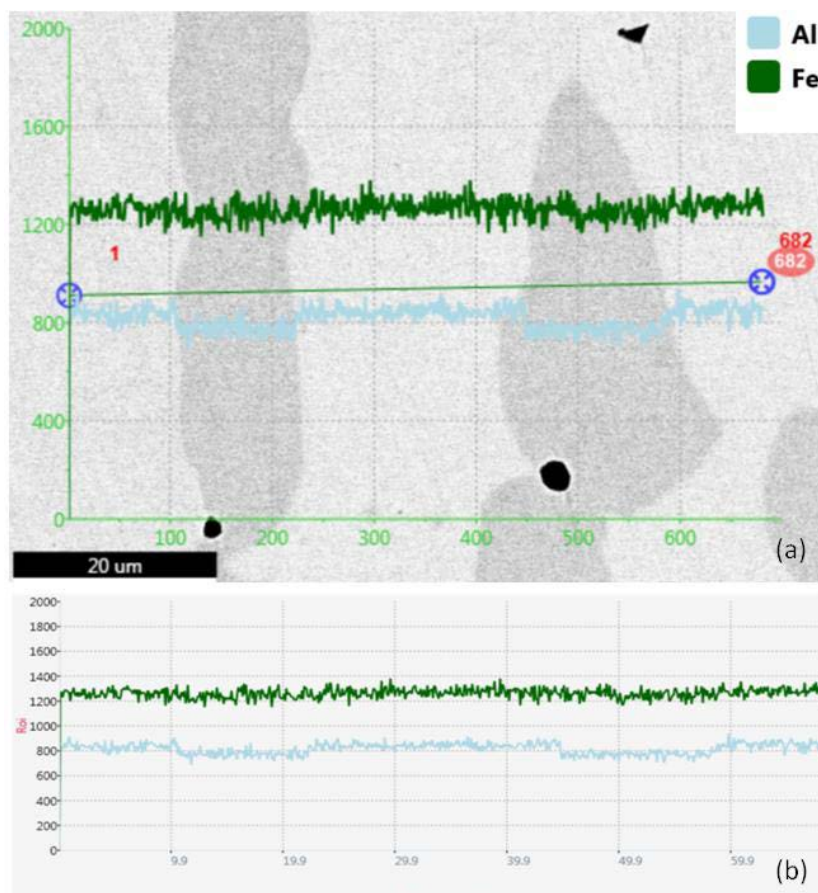
TABELA 20 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR EDS DE ÁREA

Elemento	Fe	Al	Si	Outros
% massa	81,49	16,48	0,469	1,54
% at	67,01	28,05	0,76	4,18

FONTE: O autor (2016).

A FIGURA 61 mostra a EDS feita em linha com as duas fases distintas do material.

FIGURA 61 - EDS DE LINHA INTERCEPTANDO AS DUAS FASES DO MATERIAL

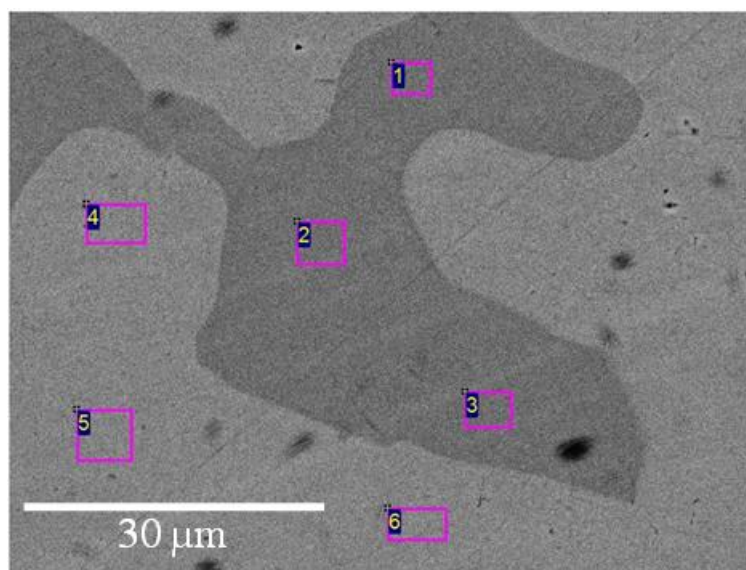


FONTE: O autor (2016).

A linha verde no centro, reta e contínua vista na FIGURA 61(a) mostra a posição em que foi feita a varredura por EDS na amostra. O espectro superior (verde) corresponde à análise do Fe e o espectro inferior (azul) corresponde a análise do Al. Em (b) o detalhe do espectro.

Através da análise dos espectros é possível verificar uma leve redução no teor de alumínio quando passa pela região mais escura. Medições por ponto nas duas fases, mostrado na FIGURA 62 e apresentado na TABELA 21, confirmam esta variação na concentração de alumínio entre a região mais clara (matriz) e a região mais escura (fase  $\kappa$ ). Não foi possível detectar pelo EDS o óxido de alumínio.

FIGURA 62 - MICROGRAFIA DO EDS EM PONTOS



FONTE: O autor (2016).

Ainda que a concentração de carbono não tenha sido considerada por este método por apresentar erro elevado, foi feita uma análise por região para verificar alteração entre as duas fases. A média dos dados obtidos

A análise por EDS feita nos pontos mostrados FIGURA 62, da microestrutura do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ , com os respectivos erros estão mostrados na TABELA 21.

TABELA 21 - DADOS DE CONCENTRAÇÃO EM MASSA OBTIDOS PELA ANÁLISE POR EDS

	Elemento	Fe	Al	C	Si
Área Escura	%massa	80,92	13,33	5,57	0,18
Pts 1,2 e 3	%at	60,04	20,47	19,22	0,26
( $\kappa$ )	%erro	2,43	6,53	10,57	20,21
Área clara	%massa	81,6	14,63	3,42	0,36
Pts 4, 5 e 6	%at	63,51	23,57	12,36	0,56
(Matriz)	%erro	2,43	6,54	11,25	12,65

FONTE: O autor (2016).

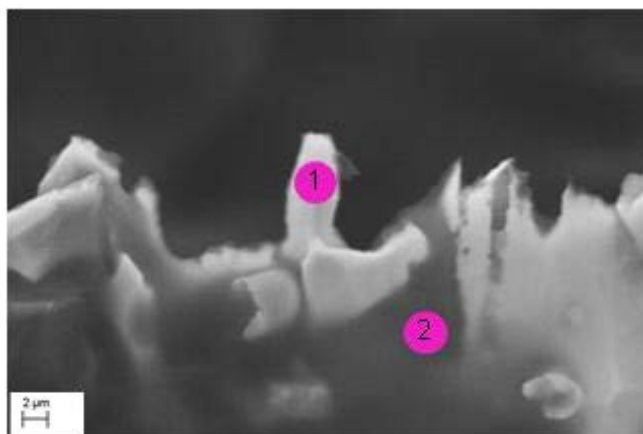


Apesar de o erro elevado a análise indica que existe uma quantidade maior de carbono na área escura o que fortalece a idéia de que esta região é a fase  $\kappa$ . Não foi detectada por EDS a presença de oxigênio na amostra.

O percentual em massa do Fe apresentou valores superiores ao visto no EDS de mapa, muito provavelmente devido à normalização para o percentual de 100% desconsiderando os demais elementos presentes.

Análise por EDS, feita em outro equipamento, foi realizada na região de ataque ácido da amostra, nos pontos indicados na FIGURA 63 e os resultados estão mostrados na TABELA 22.

FIGURA 63 - IMAGEM DA REGIÃO ONDE FOI REALIZADA A DIFRAÇÃO E A ANÁLISE POR EDS



FONTE: O autor (2016).

TABELA 22 - ANÁLISE POR EDS DAS FASES VERIFICADAS NA AMOSTRA ATACADA

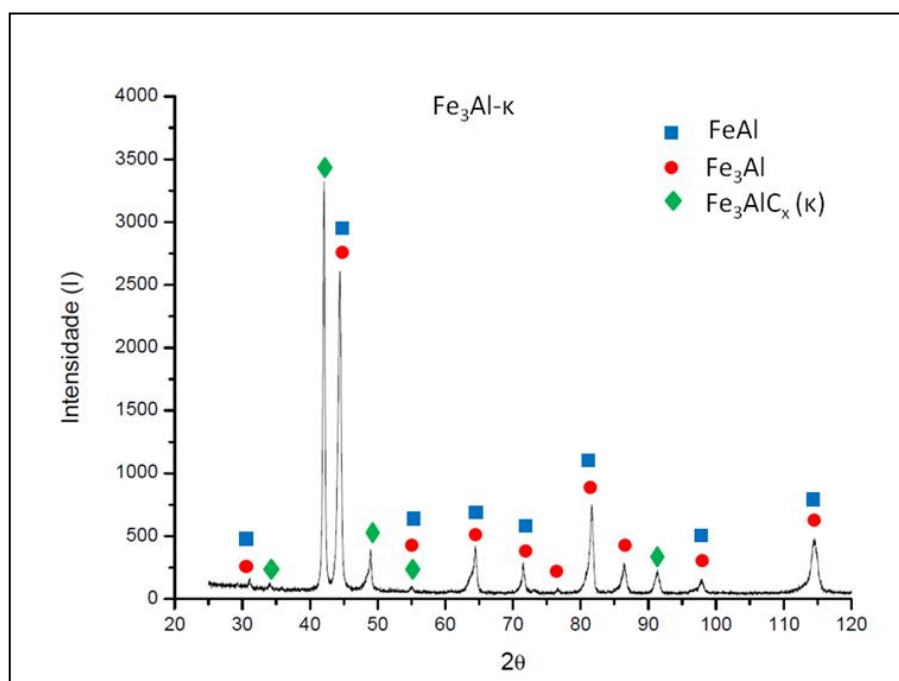
Ponto	Fase	Fe % at	Al % at	Outros %m	Fase Provável
1	Clara	64,5	23,40	12,1	Fe <sub>3</sub> Al
2	Escura	59,40	20,80	19,8	$\kappa$
% $\epsilon$		2,27	3,72	11,2	

FONTE: O autor (2016).

Os resultados, nesta região, confirmam os valores encontrados na análise por EDS mostrada na FIGURA 62.

A FIGURA 64 mostra o difratograma qualitativo por meio de análise de DRX do material produzido.

FIGURA 64 - DIFRATOGRAMA PARA COMPÓSITO  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  PRODUZIDO POR PROCESSAMENTO REATIVO DE LÍQUIDOS (REACTIVE LIQUID PROCESSING)



FONTE: O autor (2016).

Foram identificados na análise qualitativas do difratograma picos de difração referentes às fases  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$  e  $\text{Fe}_3\text{AlC}_\kappa$  ( $\kappa$ ). Estes resultados encontram-se em conformidade com a composição química apresentada pelo compósito (TABELA20). A presença da fase  $\text{FeAl}$ , a baixa temperatura, pode ocorrer, conforme relatado por Besson and Legris (2008), os quais avaliaram a estabilidade desta fase a baixa temperatura por meio de cálculos termodinâmicos. No entanto, de acordo com Legarra (2010), como os picos da fase  $\text{FeAl}$  coincidem com os picos da fase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , em ligas com a presença de ambas as fases, determinar a quantidade de cada uma delas a partir de difratogramas de raios x se torna muito difícil.

Na TABELA 23 são apresentados os dados referentes à análise quantitativa obtida pelo método de Rietveld.

TABELA 23 - CARACTERÍSTICAS DAS FASES NAS CONDIÇÕES *BULK*

Condição	Fase	Quantidade (%)	Parâmetro de rede a(Å)		Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
			Referência	Obtido	
<i>Bulk</i>	Fe <sub>3</sub> Al	55,60	5,82	5,7945	6,64
	Fe <sub>3</sub> AlC <sub>x</sub>	30,00	3,77	3,7410	6,54
	FeAl	14,30	2,91	2,9164	5,56

FONTE: O autor (2016).

Os parâmetros de rede das fases Fe<sub>3</sub>Al e Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> encontram-se próximos dos valores relatados por Itoi et al (2010).

A fase  $\kappa$  apresenta estequiometria variável (ANDRYUSHCHENKO et al., 1985; PALM, 1995; JIMÉNEZ, 2011) e tem sido relatado a dependência do teor de carbono e do alumínio da fase  $\kappa$  sobre o parâmetro de rede desta fase (PALM, 1995, JIMÉNEZ, 2011). Palm e Inden (1995) determinaram uma relação válida para parâmetros de rede entre 0,372 e 0,377 nm. Esta relação é descrita na EQUAÇÃO 6.

$$a_0(nm) = 0,3625 + (0,00014 \times at. \%Al) + (0,00072 \times at. \%C) \quad (6)$$

Utilizando a equação (1) com o teor de alumínio da fase  $\kappa$  (TABELA 23 – Dados EDS) e com o parâmetro de rede da fase  $\kappa$  (TABELA 23) foi determinado o valor de 10,62% at. de carbono na fase  $\kappa$ , o que resulta na estequiometria Fe<sub>3</sub>AlC<sub>0,475</sub> para a fase  $\kappa$  produzida neste estudo.

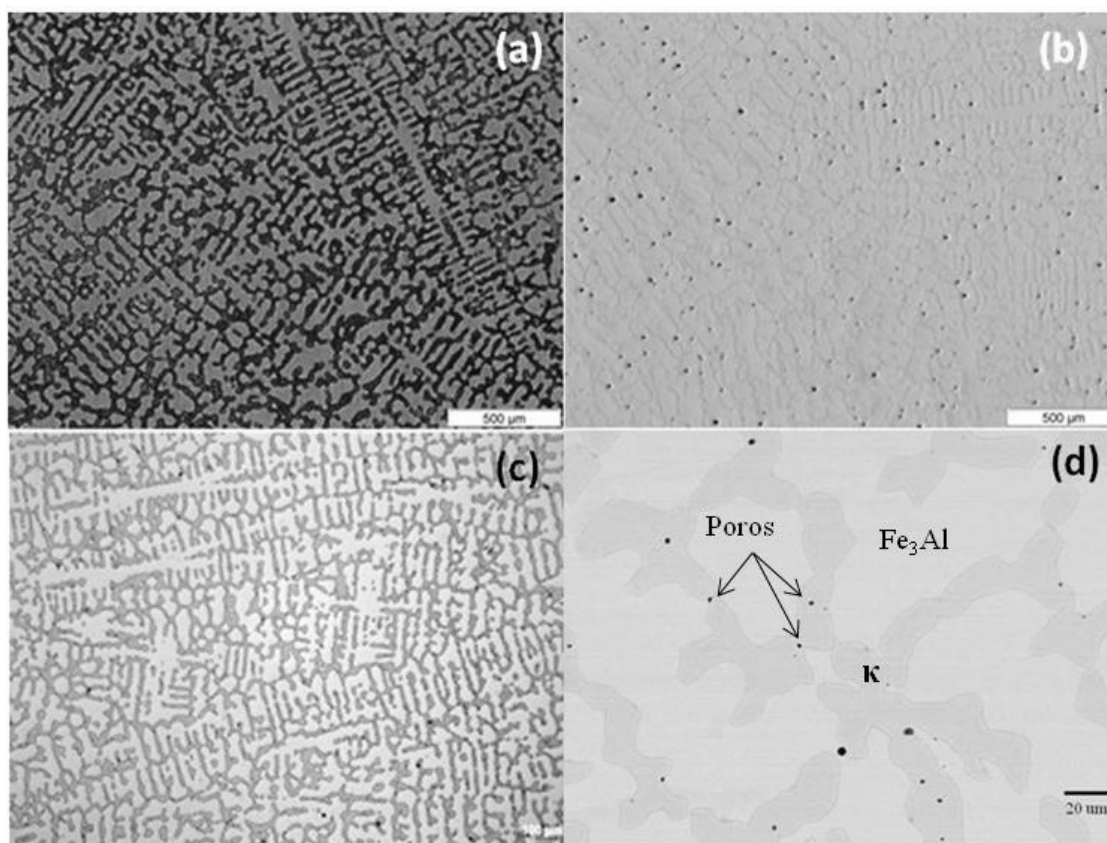
#### 4.1.2 Microestrutura

Os principais aspectos microestruturais do Fe<sub>3</sub>Al-Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> são mostrados na FIGURA 65 e a presença de duas fases são destacadas em (a). A fase clara (matriz) é o Fe<sub>3</sub>Al e a fase escura (interdendrítica) é o Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub>, que é a fase  $\kappa$ , com estequiometria variável, ambas as

fases foram identificadas por meio de análise de EDS (TABELA 22) e por microdureza (TABELA 24) e, confirmadas pela difração de raios x (TABELA 23).

Com base na análise das micrografias determinou-se o valor de 64,54% para o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (podendo estar presente o  $\text{FeAl}$ ) e 35,46% para o  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  com 4,30% de desvio padrão.

FIGURA 65 - MICROESTRUTURA DO  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) e (b) – imagens de MO

(c) e (d) imagens de MEV– mostrando a microestrutura do compósito obtido.

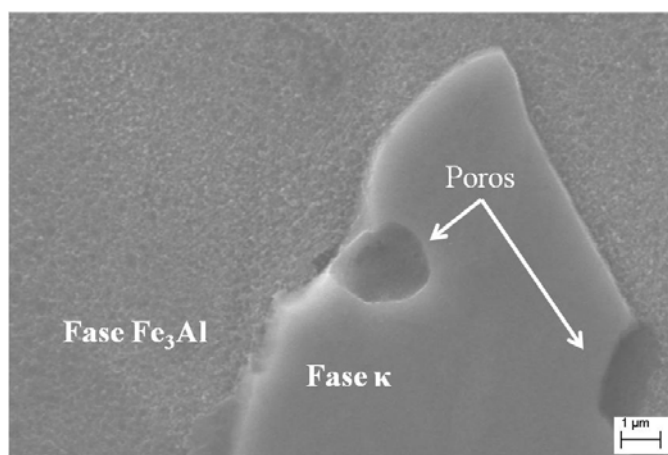
Na imagem (a), FIGURA 65 verifica-se o crescimento dendrítico sendo a região mais clara (matriz) o  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e a região mais escura (interdendrítica) a fase  $\kappa$ . Em (b) é possível verificar a porosidade distribuída ao longo da amostra. A partir da análise da imagem (c) foi possível estimar uma porosidade da ordem de  $0,83\% \pm 0,08\%$ . Esta porosidade ocorre quase que exclusivamente na fase  $\kappa$  (conforme pode ser visto na imagem (d)) e com base no formato arredondado estes poros podem ser atribuídos a gases aprisionados no último líquido a se

solidificar. A porosidade proveniente de gases tem sido relatada (SIKKA et al., 1998; BALIGIDAD et al., 1998) em ligas  $\text{Fe}_3\text{Al}$  com carbono produzidos por fusão em forno de indução ao ar. A presença de porosidade nas amostras produzidas pelo processamento reativo de líquidos pode ser atribuída a não utilização de fluxo (escória) ou atmosfera de proteção nos metais precursores.

O processamento reativo de líquidos foi desenvolvido, neste trabalho, para aplicação na obtenção de pós de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  para serem utilizados em revestimento aplicado por Aspersão Térmica e o nível de porosidade apresentado não parece ser uma limitação para esta aplicação. Porém, se necessário, a absorção de gases durante o processamento pode ser reduzida utilizando-se carga metálica seca em especial do alumínio e reduzindo a área de contato do alumínio fundido com a atmosfera no forno de fusão (SIKKA et al., 1998). A utilização de escórias protetoras na fusão dos metais precursores, assim como uma etapa de desgaseificação no alumínio fundido, são melhorias que podem ser implementadas ao PRL. A refusão por eletro-escória permite a obtenção de lingotes de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  densos, sem porosidade de gás e com baixos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre conforme relatado por Sundar et al. (1998) e Baligheid et al (1998). A combinação do PRL com refusão por eletro-escória pode ser uma alternativa viável para a produção de lingotes de alta sanidade para conformação mecânica.

A FIGURA 66 mostra com ampliação as duas fases e os poros na fase  $\kappa$ .

FIGURA 66 - MEV DAS FASES DO  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  COM POROSIDADE NA FASE  $\kappa$



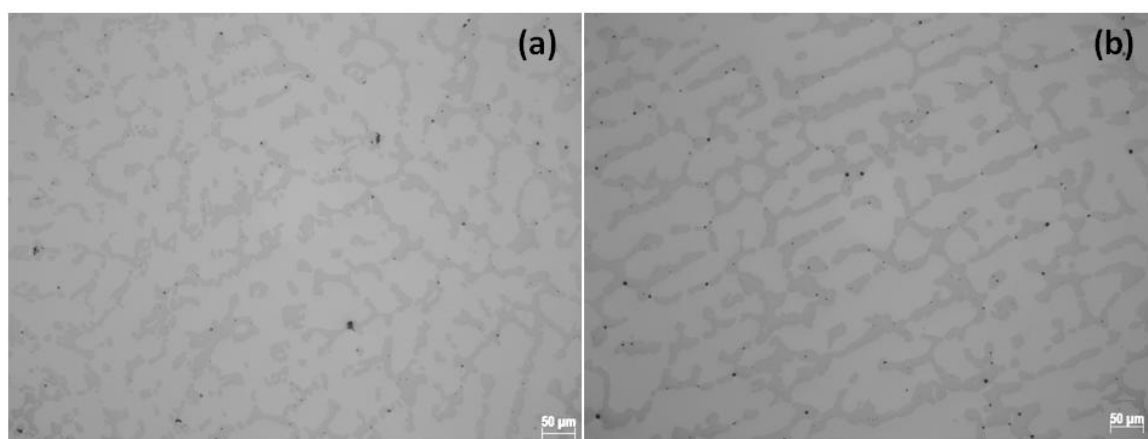
FONTE: O autor (2016).

A micrografia apresentada na FIGURA 66 mostra uma ampliação da microestrutura do alumineto de ferro com as duas fases identificadas. A fase  $\kappa$ , como já vista, apresenta microporos circulares característicos da eliminação de gases.

As amostras metalográficas do material foram atacadas após o polimento com diversos reagentes e não apresentaram variações em relação às micrografias da FIGURA 65.

Um tratamento térmico a 550°C por 10h foi realizado para verificar a ocorrência de alterações de fases. A FIGURA 67 mostra as micrografias antes e depois do tratamento térmico.

FIGURA 67 - MICROGRAFIA DO ALUMINETO DE FERRO POR MO



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) antes do tratamento térmico  
(b) depois do tratamento térmico.

Pela comparação das imagens (a) e (b) da FIGURA 67 não foi detectado alteração significativa entre o alumineto de ferro antes e depois do tratamento térmico realizado.

#### 4.1.3 Propriedades

As propriedades obtidas para o  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  produzido pelo PRL, pelas técnicas utilizadas, estão apresentadas na TABELA 24.

TABELA 24 - PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS

Propriedades Obtidas	Valor
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	6,395 ± 0,06
Dureza (HV <sub>10</sub> )	334,25 ± 8,75
Microdureza matriz (Fe <sub>3</sub> Al) (HV <sub>0,05</sub> )	301,17 ± 20,53
Microdureza κ (HV <sub>0,05</sub> )	607,67 ± 32,58
Módulo de Elasticidade Fe <sub>3</sub> Al- κ (GPa)	152,13 ± 1,87

FONTE: O autor (2016).

A massa específica do compósito Fe<sub>3</sub>Al-κ obtida neste estudo foi de 6,395 ± 0,06 g/cm<sup>3</sup>. Este valor da massa específica encontra-se próximo do valor de 6,489 g/cm<sup>3</sup> obtido a partir da massa específica teórica para a mistura de 35,46% de Fe<sub>3</sub>Al-κ (ρ = 6,36 g/cm<sup>3</sup>) com 64,54% de Fe<sub>3</sub>Al (ρ = 6,56 g/cm<sup>3</sup>). Com base na diferença de massas específicas pode-se estimar uma porosidade de 1,45% a qual é consistente com as imagens de microporosidade (FIGURA 65) e com o método de produção das amostras, fundição em areia cura-frio (*sandcasting*).

De acordo com Palm e Inden (1995) a microdureza da matriz (Fe<sub>3</sub>Al) é fortemente influenciada pelo teor de alumínio. Com base nos dados obtidos por esses autores a dureza varia de 235 HV para 7% at de Al a 390 HV para 40% at de Al. A partir das informações disponibilizada poreles, pode-se estimar a dureza de 334,71 HV para uma composição de 28,238% at de Al. Este valor esta muito próximo do valor obtido de 301,17 ± 20,53 HV (TABELA 24).

A microdureza da fase κ encontrada neste estudo foi de 607,67 ± 32,58 HV. Este valor encontra-se em concordância aos valores relatados na literatura por Palm e Inden (1995) entre 550 e 630 HV e por Baligheid e Radhakrishna (2000) que encontraram o valor de 590 HV e por Kant et al. (2015) que encontrou valor de 600 ± 12 HV.

O módulo elástico do Fe<sub>3</sub>Al-κ obtido neste estudo foi de 152,13 ± 1,87 GPa.

Para o Fe<sub>3</sub>Al o módulo elástico é dependente do teor de alumínio e diferentes valores têm sido relatados na literatura, tais como 141 GPa (LIU; KUMAR, 1993), 130 GPa para Fe<sub>27</sub>Al (FRUTOS, 2013) e 120 GPa (FRIÁK, 2010). O módulo elástico do Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> relatado

na literatura é de 175 GPa (SANDERS; SAUTHOFF, 1997, BALIGIDAD; PRAKASH; RADHAKRISHNA, 1998).

As equações para o cálculo do módulo de elasticidade para compósitos com base na regra das misturas de Callister e Rethwisch (2012) e Meyer e Chawla (2009), para os valores de 141 GPa para a matriz ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  com 0,64 de fração volumétrica) e 175 GPa para a fração volumétrica de 0,3546 do  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  fornece os valores de 151,43 GPa para o limite inferior e 153,06 GPa para o limite superior do módulo. De acordo com Baligheid *et al.* (1998) o  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  parece seguir a regra das misturas. Assim, o resultado obtido de  $152,54 \pm 0,27$  encontra-se dentro destes limites e pode ser assumido para o material produzido pelo Processamento Reativo de Líquidos.

## 4.2 PÓS UTILIZADOS NA DEPOSIÇÃO

Para a preparação do compósito foram utilizados pós de alumínio e do alumineto de ferro obtido pelo PRL. Uma vez que os revestimentos de pós compósitos dependem da distribuição de tamanho das partículas de acolhimento e das partículas hóspedes, um estudo sobre as características físicas, tamanho e distribuição de tamanho foi realizado.

### 4.2.1 Pó de Alumínio

A TABELA 25 apresenta a distribuição granulométrica do pó de alumínio utilizado no compósito.

TABELA 25 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PÓ DE ALUMÍNIO DA ALCOA

Peneiras Série Taylor (abertura)	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Massa (g)	Percentual (%)
100 # (0,150 mm)	>150	420	8,4
150 # (0,106 mm)	<150 - >106	2760	55,2
200 # (0,075 mm)	<106 - >75	965	19,3
270 # (0,053 mm)	<75 - >53	530	10,6
400 # (0,038 mm)	<38	325	6,5

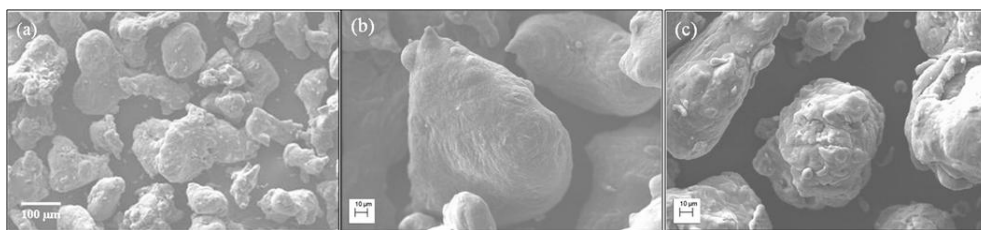
FONTE: O autor (2016).



A faixa utilizada foi entre 75  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$  o que confere um rendimento de 74,5% para o pó comercial da Alcoa. Esta faixa granulométrica é adequada para aplicação de revestimento por FSp.

O pó de alumínio apresenta uma morfologia irregular, de contorno arredondado, como mostrado na FIGURA 68.

FIGURA 68 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO PÓ DE ALUMÍNIO

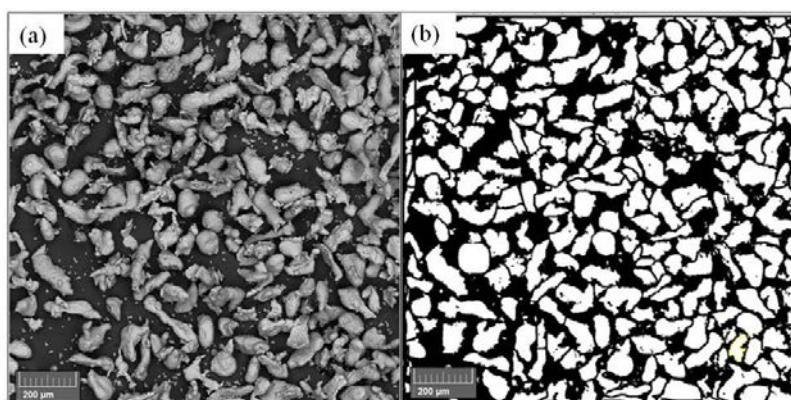


FONTE: O autor (2016).

A FIGURA 68 mostra na imagem (a) o pó de alumínio com morfologia irregular. Verifica-se na imagem (b) os contornos arredondados e na imagem (c) o aspecto enrugado. Estas características são de um material obtido pelo processo de atomização com taxas baixas de fluxo de gás (UNAL, 1998).

Um tratamento de imagem foi feito para obter o diâmetro médio. A FIGURA 69 apresenta uma das micrografias obtida por MEV e utilizada para dimensionamento do tamanho de partículas e o tratamento de imagem feito para análise dos tamanhos.

FIGURA 69 - MICROGRAFIA UTILIZADA PARA ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULAS



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) micrografia do MEV  
(b) imagem tratada para dimensionamento.

As partículas apresentaram um diâmetro médio de  $109,84 \mu\text{m} \pm 34,8 \mu\text{m}$ .

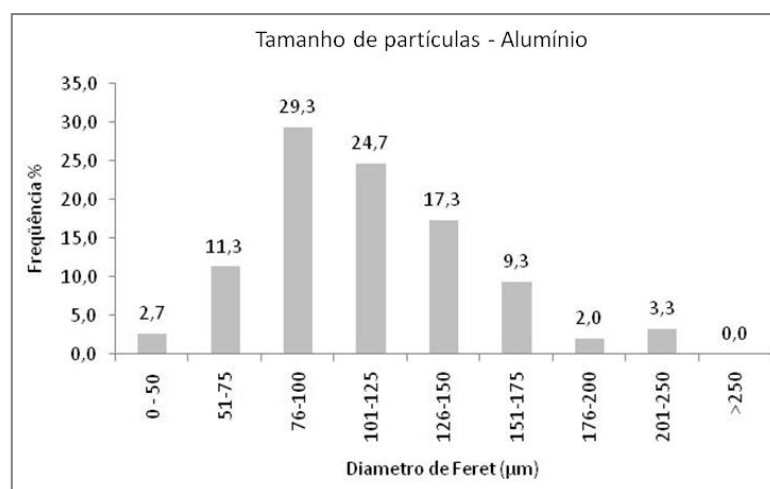
A TABELA 26 indica as classes de medidas de diâmetro de 150 partículas de alumínio e através do gráfico da FIGURA 70 percebe-se que o diâmetro das partículas está dentro do tamanho requerido (75-150  $\mu\text{m}$ ).

TABELA 26 - DISTRIBUIÇÃO EM DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ ) DE 150 PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO

Diâmetro de Feret ( $\mu\text{m}$ )	Frequência	% Frequência
0 + 50	4	2,7
51 + 75	17	11,3
76 + 100	44	29,3
101 + 125	37	24,7
126 + 150	26	17,3
151 + 175	14	9,3
176 + 200	3	2,0
201 + 225	5	3,3
226 + 300	0	0,0
	150	100,0

FONTE: O autor (2016).

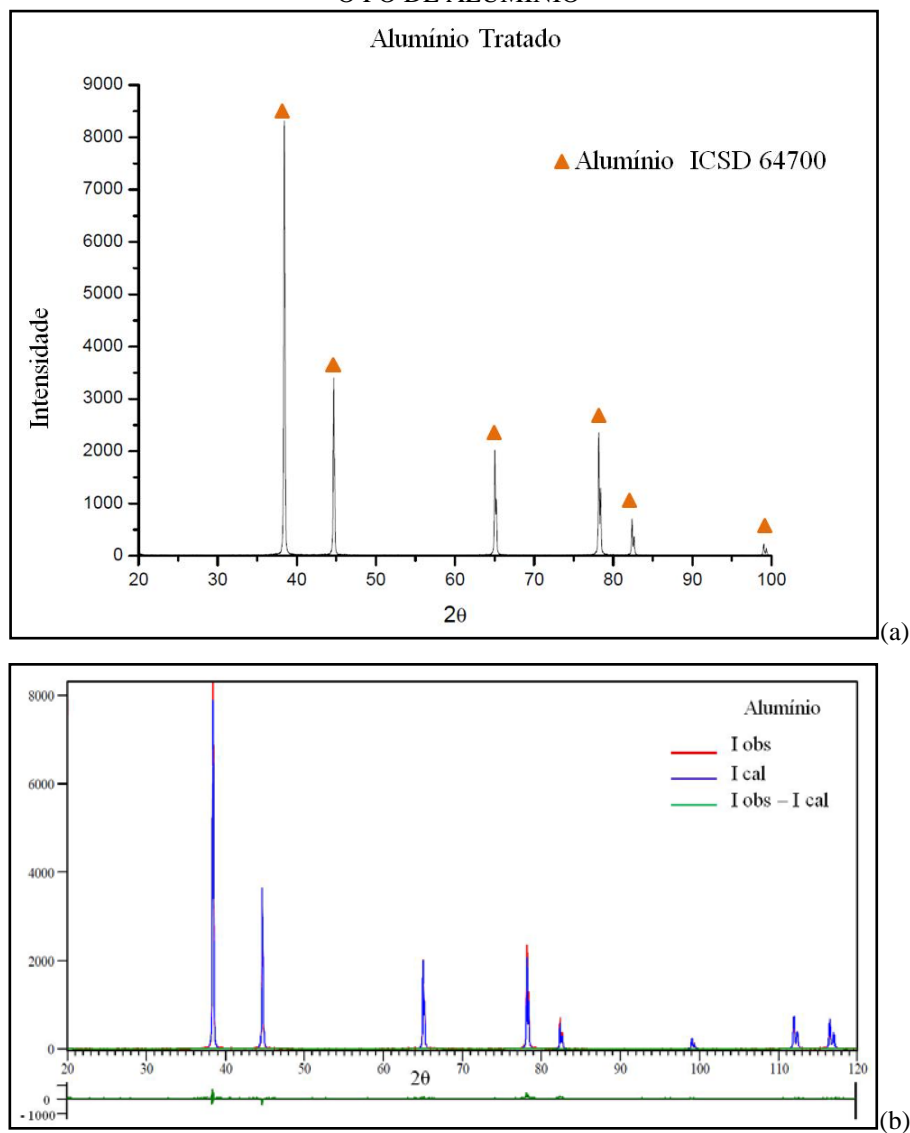
FIGURA 70 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO POR DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )



FONTE: O autor (2016).

A FIGURA 71 mostra difrações de raios x feitas no pó de alumínio e a representação gráfica do refinamento pelo MR.

FIGURA 71 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA O PÓ DE ALUMÍNIO



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) Difratoograma de Raios X  
(b) Refinamento Rietveld.

Com base na carta cristalográfica pdf-841327 cadastrada na ficha cristalográfica ICSD 64700, todos os picos do difratograma do pó de alumínio foram identificados. Não ficou

evidente, pela análise de DRX, a presença de hidróxido ou óxido de alumínio na amostras testada do pó de alumínio, possivelmente devido a baixa concentração destes compostos.

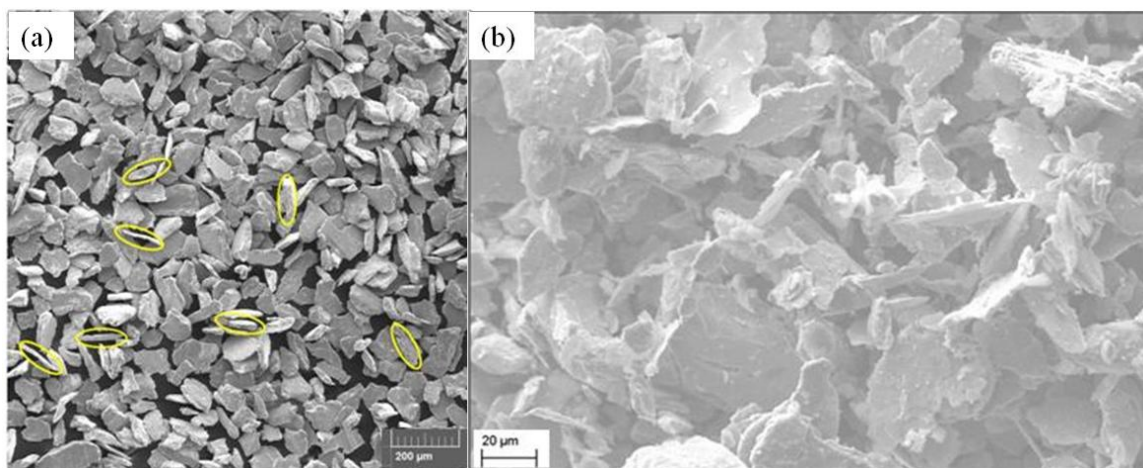
O alumínio analisado possui sistema cúbico, grupo espacial Fm-3m e os dados de refinamento apresentaram valores de  $R_{wp} = 12,49$  e  $GOF = 2,46$  para um parâmetro de rede  $a = 4,0487 \text{ \AA}$  e uma densidade de  $2,68 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.2 Alumineto de Ferro

O lingote do alumineto de ferro obtido pelo PRL foi usinado para obter cavacos que foram posteriormente submetidos à moagem.

As partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ , após 30 minutos de moagem dos cavacos, como podem ser vistas na FIGURA 72 (b), se apresentam na forma de placas, deformados, com espessura variando entre  $4,8 \text{ }\mu\text{m}$  e  $25,0 \text{ }\mu\text{m}$ . Esta deformação ocorre devido ao impacto sofrido pelas esferas de aço de encontro à parede do moinho no processo de moagem do material.

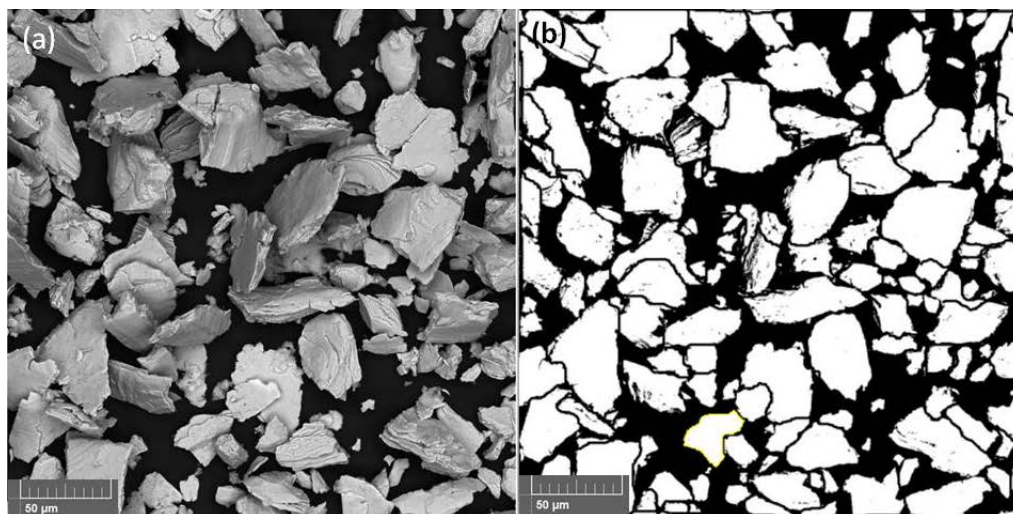
FIGURA 72 - PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  DE TAMANHO MICROMÉTRICO VISTO POR MEV



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: Magnificações de 300x (a) e 1kx (b).

Os círculos da imagem (a) FIGURA 72 destacam algumas das partículas que foram utilizadas para medidas de espessura e a FIGURA 73 apresenta a imagem de uma das micrografias que foi utilizada para a medição do diâmetro.

FIGURA 73 - FOTOMICROGRAFIA POR MEV DAS PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ 

FONTE: O autor (2016).

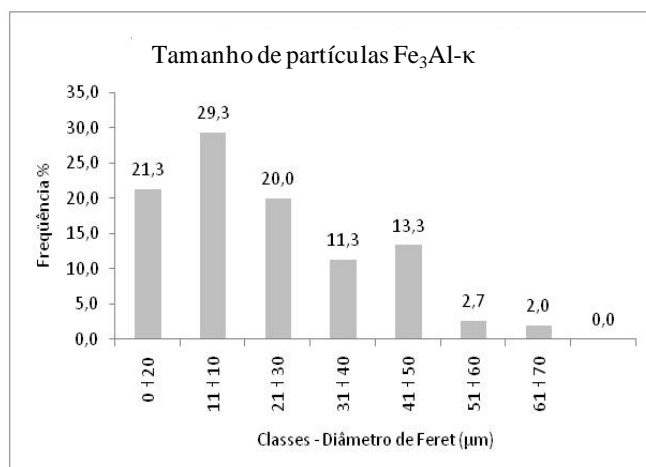
LEGENDA: (a) imagem original  
(b) imagem tratada.

Pela análise das micrografias, verifica-se que as partículas do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  tem tamanhos variados. A variação no tamanho foi determinada e os resultados estão mostrados na TABELA 27 e no histograma da FIGURA 74. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 23,32  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 15,09  $\mu\text{m}$ .

TABELA 27 - DISTRIBUIÇÃO EM DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ ) DE 150 PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ 

Diâmetro de Feret ( $\mu\text{m}$ )	Frequência	%
0 ÷ 20	32	21,3
11 ÷ 10	44	29,3
21 ÷ 30	30	20,0
31 ÷ 40	17	11,3
41 ÷ 50	20	13,3
51 ÷ 60	4	2,7
61 ÷ 70	3	2,0
> 70	0	0,0
	150	100,0

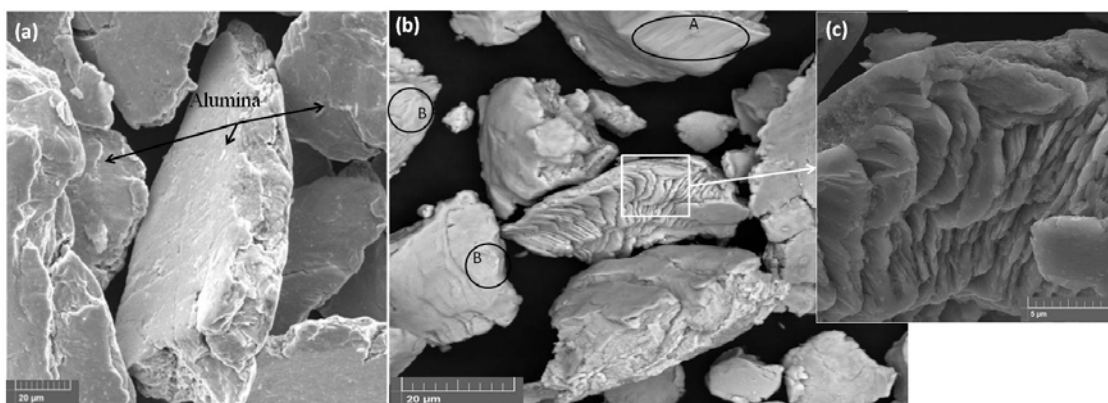
FONTE: O autor (2016).

FIGURA 74 - HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA DE TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

FONTE: O autor (2016).

A morfologia das partículas apresenta uma formação irregular, achatadas e com extremidades fraturadas devido à deformação plástica sofrida e heterogeneidade de composição, conforme mostrado na FIGURA 75.

FIGURA 75 - MEV DO ALUMINETO DE FERRO



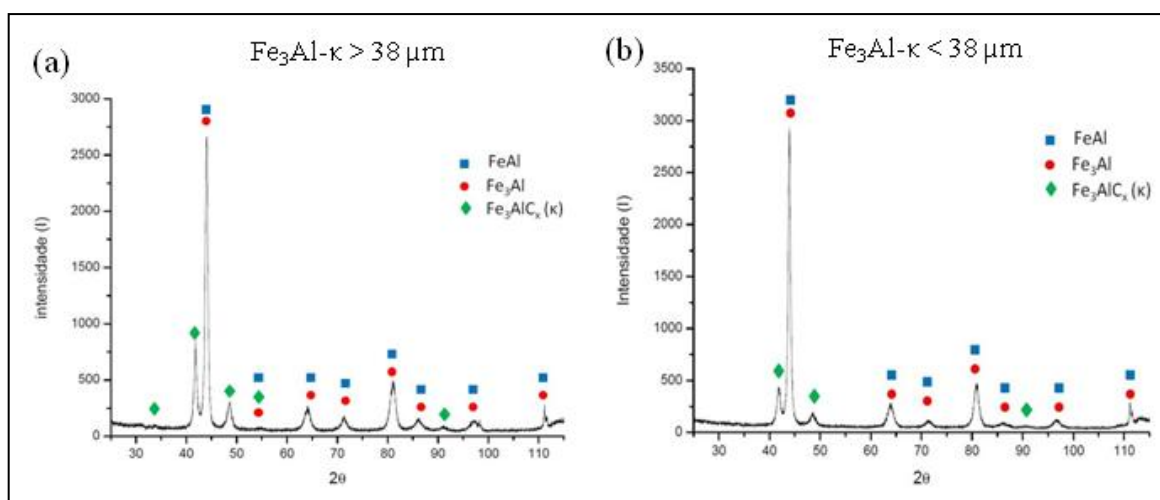
FONTE: O autor (2016)

O grau de heterogeneidade química das partículas do pó é representado pelos vários graus de cinza da amostra em imagens de elétrons retroespalhados (BSE) verificado no círculo A, da FIGURA 75(b). Os veios mais brancos, (círculos B) e imagem (a), podem ser devido à presença de oxigênio na forma de fino filme de óxido na superfície da partícula do alumineto de ferro. Resultados similares foram encontrados em nanocompositos de Fe-Al estudado por Senderowski (2014). Em seu estudo ele constata a presença de óxido de

alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O alto conteúdo de oxigênio presente, favorecido pela fusão e solidificação, bem como a cinética do processo de MR, junto com o alto conteúdo de alumínio do  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  resultam na formação da alumina. A presença de óxido de alumínio em pequenas proporções não afeta as propriedades do revestimento uma vez que já é conhecida suas propriedades na resistência a corrosão (GUILMANY et al, 2007, CINCA et al., 2013).

A difração de raios x feita no pó que ficou retido e no que passou na peneira 400# ( $>38\text{ }\mu\text{m}$ ) e ( $<38\text{ }\mu\text{m}$ ), respectivamente, após sofrer 30 minutos de MR, está apresentado na FIGURA 76.

FIGURA 76 - DIFRATOGRAMA DAS PARTÍCULAS DE ALUMINETO DE FERRO

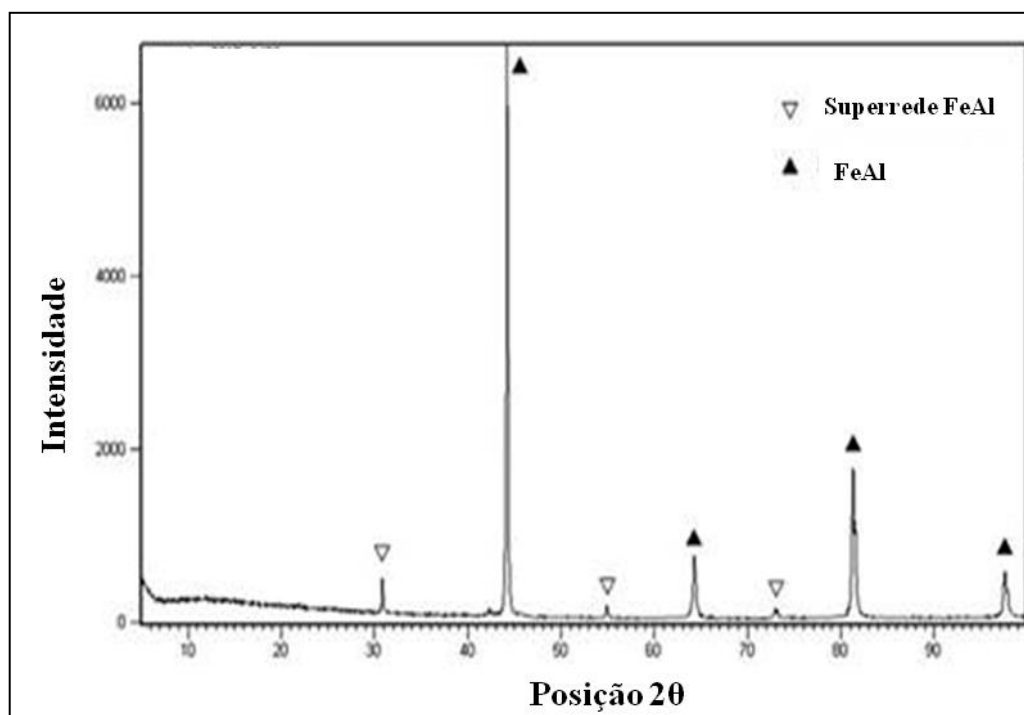


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a)  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa > 38\text{ }\mu\text{m}$   
(b)  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa < 38\text{ }\mu\text{m}$

Os difratogramas da FIGURA 76 apresentaram picos característicos do  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Estes mesmos picos também foram encontrados por Cinca et al. (2015) mostrado na FIGURA 77, no pó de alumineto de ferro  $\text{Fe-40\%Al}$  atomizado. Ainda comparando com o difratograma encontrando por eles, mostrado na FIGURA 77, os picos característicos da superrede B2 (30,8, 54,8 e 73,0) não foram detectados no pó  $<38\text{ }\mu\text{m}$  (FIGURA 26) e apareceram em intensidade muito baixa no pó  $>38\text{ }\mu\text{m}$  (FIGURA 76 (a)).

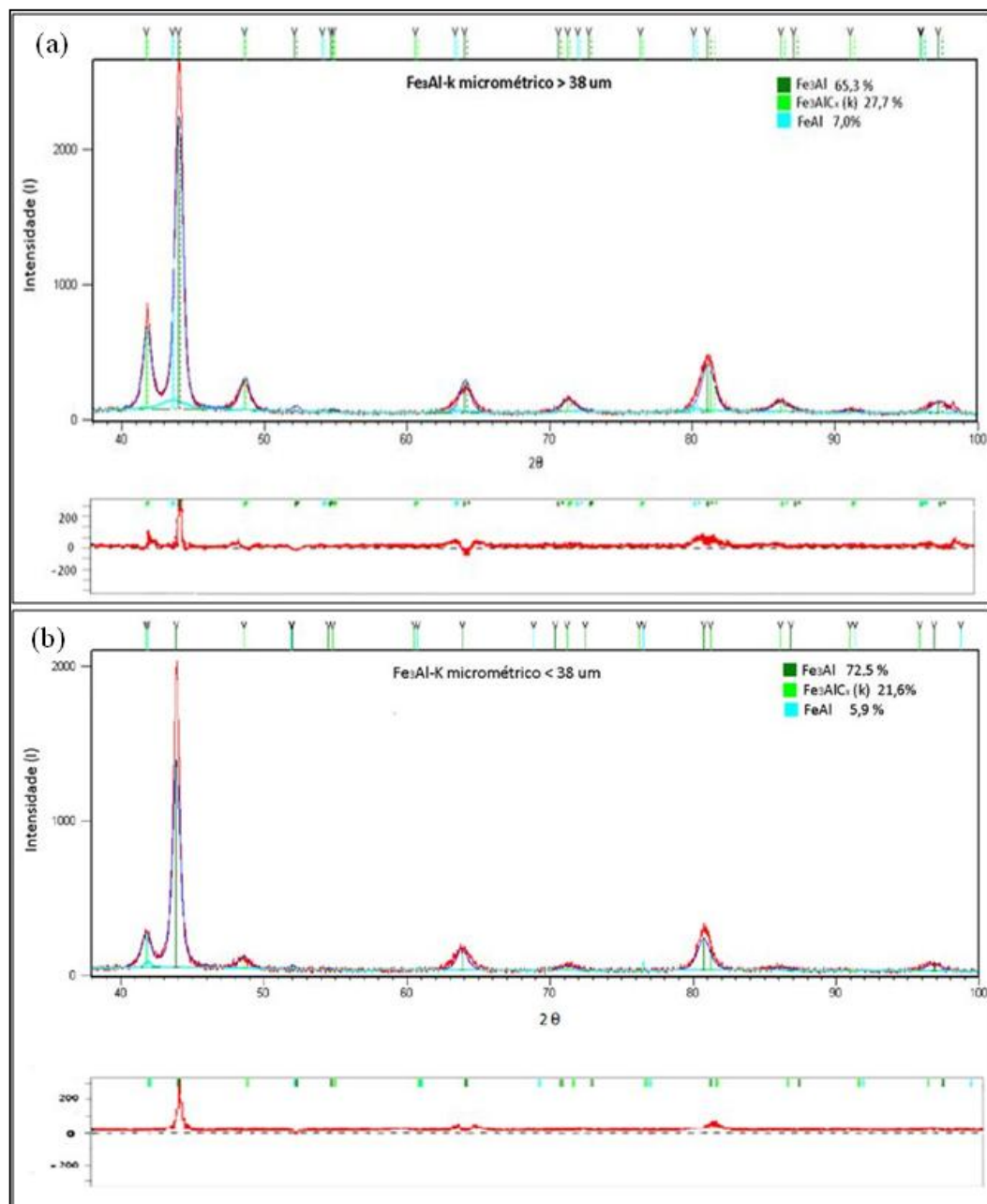
FIGURA 77- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PÓ ATOMIZADO DE FeAl



FONTE: CINCA et al. (2015)

Refinamento por Rietveld foi feito nos pós e os dados estão mostrados na FIGURA 78 (a) e (b).



FIGURA 78 - PERFIL DO REFINAMENTO DO  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ 

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) partícula  $> 38 \mu\text{m}$   
 (b) partícula  $< 38 \mu\text{m}$

A qualidade de refinamento da curva (a) apresentou resultados de  $R_e = 8,7$ ,  $R_{wp} = 14$  e  $GOF = 2,62$  e para a curva (b)  $R_e = 8,79$ ,  $R_{wp} = 15,38$  e  $GOF = 1,75$ . Os dados dos Rs estão dentro de valores aceitáveis, de acordo com a literatura e os contornos de pico entre o

calculado e o encontrado apresentam boa similaridade. Os dados de parâmetros estão mostrados na TABELA 28.

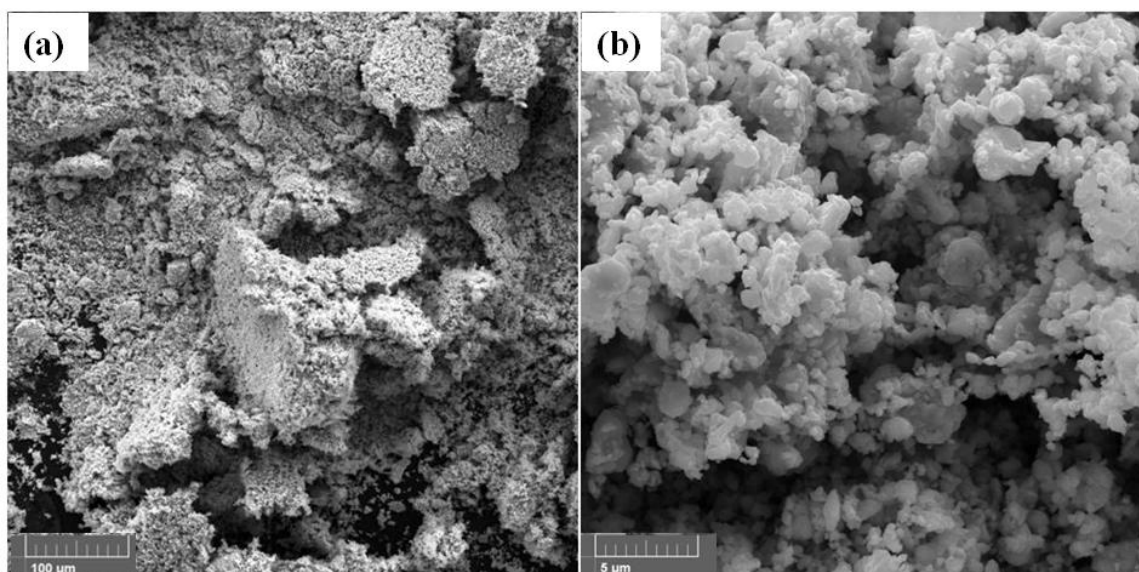
TABELA 28 - DADOS OBTIDOS NOS REFINAMENTOS DOS DIFRATOGRAMAS DOS  $\text{Fe}_3\text{Al}$  MICROMÉTRICOS

	Fases	Quantidade %	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Pó &gt; 38 µm</b>	$\text{Fe}_3\text{Al}$	65,3	5,80	195,34	6,61
	$\text{Fe}_3\text{AlC}_x - \kappa$	27,7	3,73	52,08	6,20
	$\text{FeAl}$	7,0	2,92	25,10	5,48
<b>Pó &lt; 38 µm</b>	$\text{Fe}_3\text{Al}$	72,5	5,82	197,31	6,55
	$\text{Fe}_3\text{AlC}_x - \kappa$	21,6	3,74	52,29	6,37
	$\text{FeAl}$	5,9	3,04	28,20	4,88

FONTE: O autor (2016).

Após a moagem convencional, o Alumineto de Ferro foi submetido a uma moagem rápida (MR). As micrografias eletrônicas de varredura mostram, na FIGURA 79, as partículas após o processo de moagem e homogeneização das partículas no misturador Y.

FIGURA 79 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA FEG DO PÓ DE ALUMINETO DE FERRO APÓS MR

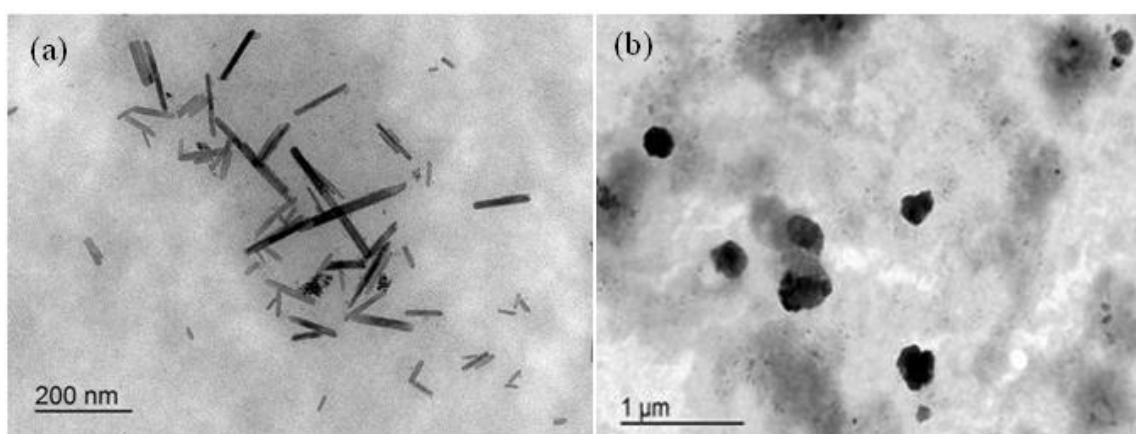


FONTE: O autor (2016).

Devido à aglomeração natural que sofrem as partículas nanométricas, a medição do tamanho de partículas, por meio de tratamento de imagem, torna-se difícil. Para efetuar a medição, foi feita uma dispersão em etanol para análise por MET. As medidas foram tomadas utilizando a régua de medida do *software* ImageJ.

A FIGURA 80 apresenta uma das imagens que foi utilizada para realizar a medição do diâmetro das partículas nanométricas onde em (a) apresenta uma vista lateral possibilitando visualizar o comprimento e a espessura e em (b) está mostrando algumas das partículas com vista frontal. Partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  mostram um contraste branco em micrografia por MEV mas exibem um contraste escuro em micrografia por MET.

FIGURA 80 - MET DAS PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$



FONTE: O autor (2016).

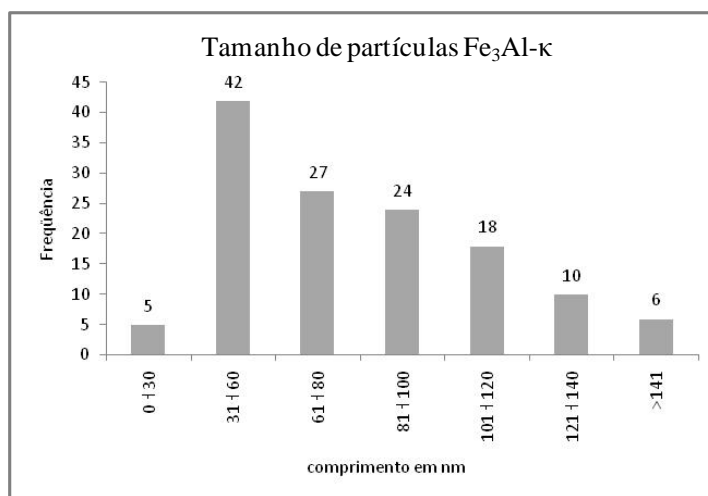
LEGENDA: (a) partículas com vista lateral  
(b) partículas com vista frontal.

Verificou-se através das micrografias que as partículas nanométricas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  tem tamanhos variados com diâmetro médio de 80,02 nm, desvio padrão de 37,9 nm, espessura entre 10 e 14 nm. Os resultados da medição de 132 partículas estão mostrados na TABELA 29 e no histograma da FIGURA 81.

TABELA 29 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS EM COMPRIMENTO (nm) DE  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ 

Comprimento(nm)	Frequência	%
0 ÷ 30	5	3,8
31 ÷ 60	42	31,8
61 ÷ 80	27	20,5
81 ÷ 100	24	18,2
101 ÷ 120	18	13,6
121 ÷ 140	10	7,6
>141	6	4,5
	132	100

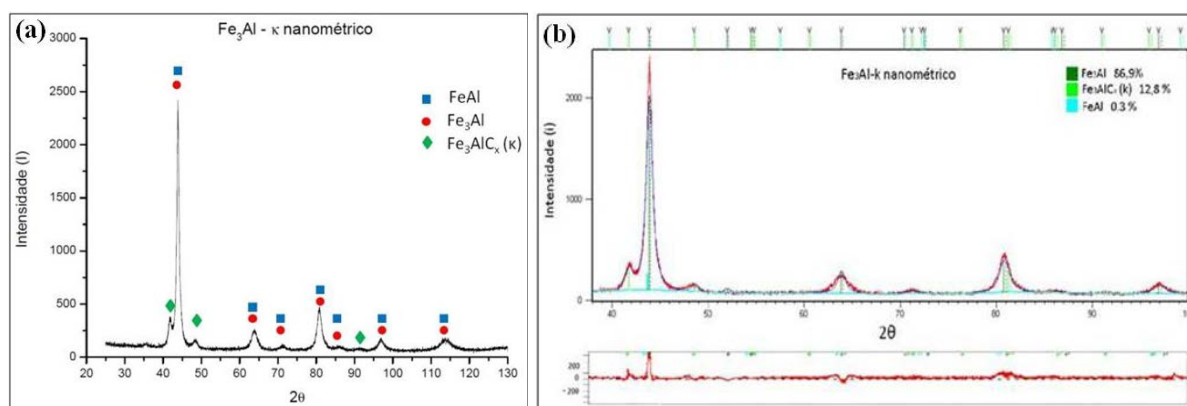
FONTE: O autor (2016).

FIGURA 81 - HISTOGRAMA DE MEDIDAS DE COMPRIMENTO DAS PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ 

FONTE: O autor (2016).

Biondo (2010) classifica partículas como nanométricas aquelas que apresentam pelo menos uma das dimensões abaixo de 100nm. Nesta condição, pode-se assegurar que as partículas obtidas estão em tamanho nanométrico. Um difratograma de raios x, das partículas nanométricas do Alumineto de Ferro, foi obtida e está mostrado na FIGURA 82.

FIGURA 82 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO ALUMINETO DE FERRO APÓS A MOAGEM DE ALTA ENERGIA



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) Difratoograma de raios x  
(b) refinamento por Rietveld.

O refinamento apresentou boa concordância entre o perfil observado em vermelho e o perfil calculado, em azul. A qualidade de refinamento apresentou  $Re = 9,0$ ,  $Rwp = 15,6$  e  $GOF = 1,72$  e os dados de parâmetros estão mostrados na TABELA 30.

TABELA 30 - DADOS OBTIDOS NO REFINAMENTO DO  $Fe_3Al-\kappa$  NANOMÉTRICO

Fase	Quantidade %	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	86,9	5,81	197,03	6,56
<b>Fe<sub>3</sub>AlC<sub>κ</sub> (κ)</b>	12,8	3,74	52,25	6,37
<b>FeAl</b>	0,3	2,92	24,89	5,52

FONTE: O autor (2016).

De acordo com Varin, Bystrzycki e Calka (1999) os picos dos planos da superrede B2 (picos dos planos 100, 111, 210) não são detectáveis no escaneamento por DRX em pó moído mesmo que a moagem seja em tempos inferiores a 23 h (ocorre formação de solução sólida para CCC). No entanto, os difratogramas dos pós micrométricos e nanométricos e os resultados obtidos com o refinamento de Rietveld (TABELA 28 e TABELA 30) indicaram a presença da fase B2 (FeAl) além das fases  $Fe_3Al$  e  $Fe_3AlC_{\kappa}$ . Uma possível explicação para o

aparecimento da fase B2 no pó micrométrico pode ser elaborada a partir dos resultados relatados no trabalho de Ma et al (2008). Estes autores relataram a coexistência das fases B2 e DO3 para zona termicamente afetada (ZTA) de uma junta soldada de Fe<sub>3</sub>Al com Aço inoxidável Cr25-Ni13. As condições observadas para a coexistência das B2 e DO3 no trabalho destes autores com ZTA de uma junta soldada (até 700°C) com alta densidade de discordâncias são similares as condições que se pode obter com a moagem de alta energia em moinho Atritor. O aquecimento promovido pelo atrito associada a baixa condutividade do Fe<sub>3</sub>Al podem produzir pontos localizados com temperatura acima dos 540°C que é a temperatura de transição DO3 → B2, juntamente com alta densidade de discordâncias promovidas pela deformação plástica resultante da moagem podem ser as causas para a detecção da fase B2 após a moagem micrométrica. Estudos adicionais serão desenvolvidos para verificar esta suposição.

Em relação à redução significativa da fase B2 (FeAl) no pó nanométrico, de 7,0 % do Fe<sub>3</sub>Al > 38 um (TABELA 28) para 0,3 % do Fe<sub>3</sub>Al nanométrico (TABELA 30) pode ser atribuída ao efeito do desordenamento causado pela moagem de alta energia na superestrutura B2 como tem sido relatado por Buschow et al (1983) e Varin, Bystrzycki e Calka (1999). Este fato também foi verificado no trabalho de Gialanella (1995) com pó intermetálico FeAl (B2) como única fase, a análise de difração de raios x revelou que após a moagem, ocorre uma diminuição progressiva da intensidade dos picos da superestrutura B2 e após 8 horas de moagem o pó estava completamente desordenado nas condições experimentais adotadas no estudo. Como o tempo para a moagem do pó nanométrico foi de 12 horas, apresenta condições que são adequadas ao completo desordenamento da estrutura B2 transformando em Fe<sub>3</sub>Al.

Os valores obtidos no refinamento para a densidade estão em valores muito próximos aos valores teóricos ( $\rho=6,56$  para o Fe<sub>3</sub>Al;  $\rho=6,36$  para o Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub>;  $\rho=5,66$  para o FeAl) das cartas cristalográficas do ICSD do ANEXO A.

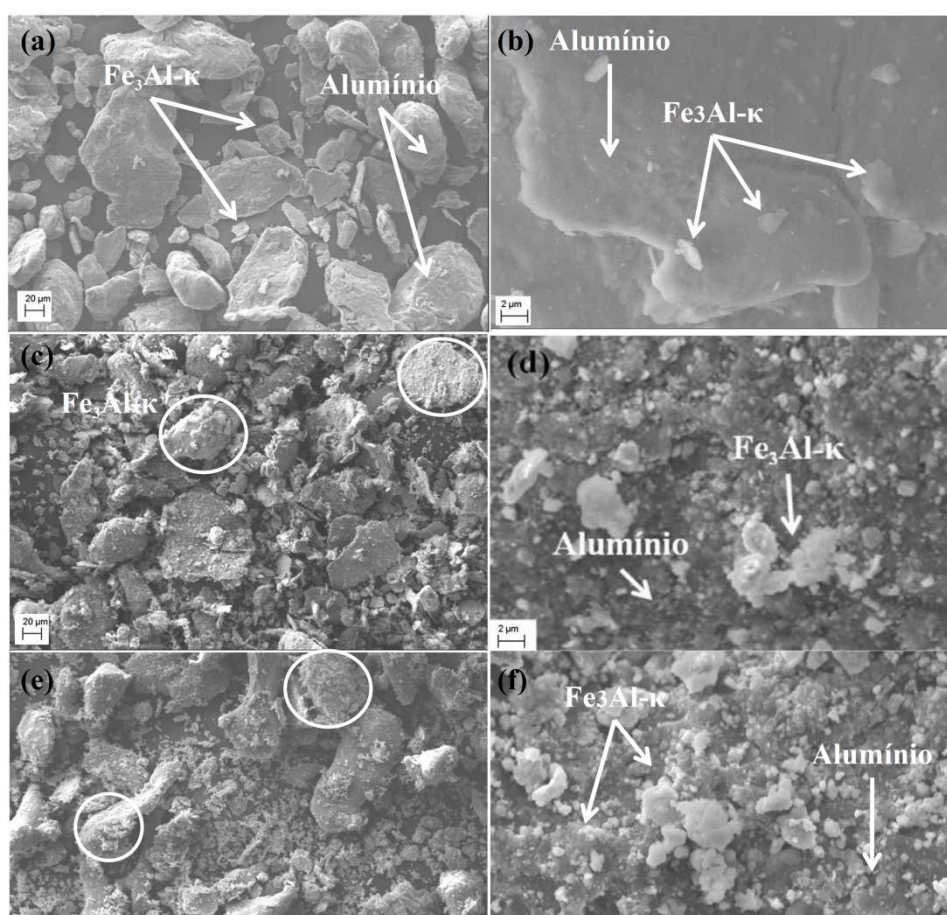
#### 4.2.3 Compósito Alumínio/Alumineto de Ferro

Durante o processamento dos pós por MR, os pós são misturados intensivamente e submetidos a compressão, atrito e cisalhamento gerando fenômenos termicos, que podem resultar em diversos efeitos dependentes das características do pó e dos tempos utilizados no

processo. As partículas podem ser reduzidas em tamanho e esferoidizadas devido aos impactos sofridos. As partículas hóspedes podem penetrar no interior das hospedeiras, manterem-se na superfície ou podem sofrer aglomeração (HERMAN et al.,1992). Devido a estes fatores tempos curtos foram utilizados e o processo acompanhado para que as partículas ficassem na superfície e não ocorressem mudanças de fase com a moagem.

As micrografias da FIGURA 83 apresentam as misturas do alumínio e do  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  após a homogeneização (tempo 00).

FIGURA 83 - MICROGRAFIA POR MEV DA MR DE  $\text{Al}$  E  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  APÓS HOMOGENEIZAÇÃO EM MISTURADOR Y Y

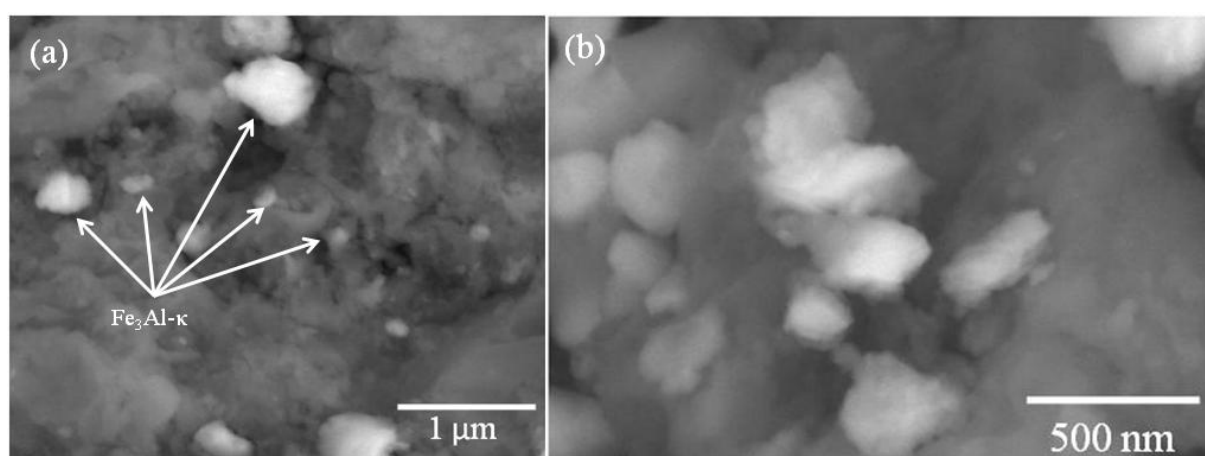


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA40M00 - 500X  
 (b) FA40M00 - 6KX  
 (c) FA20N00 - 500X  
 (d) FA20N00 - 6KX  
 (e) FA40N00 - 500X  
 (f) FA40N00 - 6KX

Na imagem da FIGURA 83 (a) não é verificada interação entre as partículas de Alumínio e de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  micrométricas, enquanto que, nos círculos da imagem (c) com 20% de partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  nanométricas e (e) com 40% de partículas  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  nanométricas percebe-se um início de interação eletrostática entre os aglomerados de partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ , e de alumínio, possivelmente devido a grande variação no tamanho das partículas. A interação pode ser melhor visualizada nas ampliações das imagens (b), (d) e (f) da FIGURA 85 e na FIGURA 86 .

FIGURA 84 - PARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$



FONTE: O autor (2016).

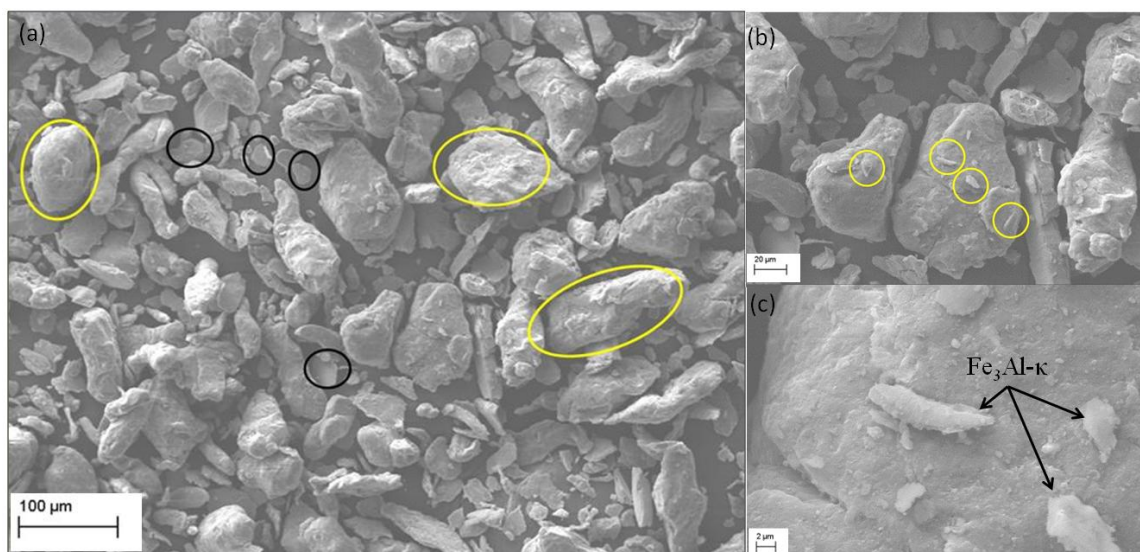
LEGENDA: (a) Ampliação de 50 kX  
(b) 100 kX para amostra FA20N00

Mesmo antes do processo de MR, as partículas nanométricas são aderidas preferencialmente nos poros e imperfeições das partículas de alumínio, conforme pode ser visualizada na imagem (a) e (b) da FIGURA 84.

A FIGURA 85 mostra as micrografias feitas em amostras FA40M que foram submetidas a 5 minutos de MR.



FIGURA 85- MICROGRAFIAS POR MEV DA AMOSTRA FA40M05



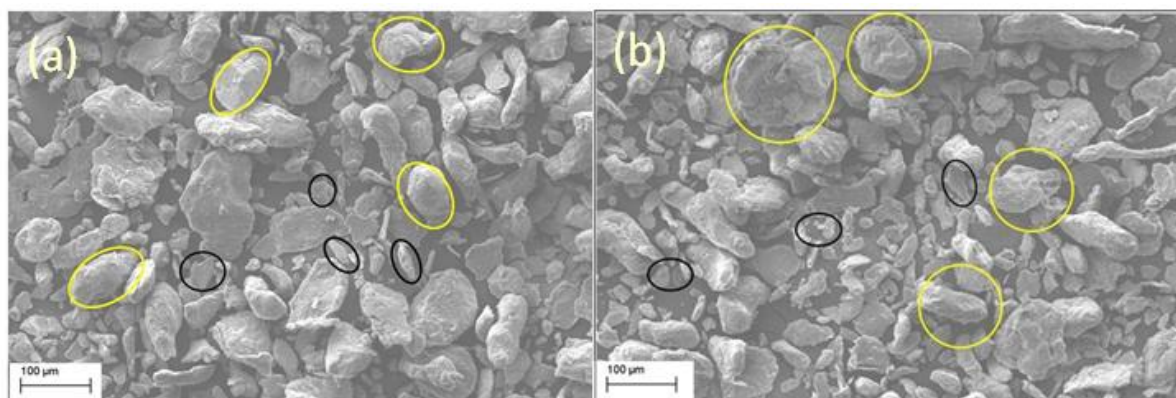
FONTE: O autor (2016).

Os círculos claros (amarelo) na FIGURA 85 (a) mostram as partículas de alumínio e os círculos escuros (pretos) mostram as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ . Medições feitas nas partículas apresentam um diâmetro médio de  $113,0 \mu\text{m} \pm 13,4 \mu\text{m}$  para as partículas de alumínio indicando que não houve alteração significativa nas dimensões originais das partículas.

Apesar de não ter apresentado variações significativas nas dimensões e na morfologia das partículas do alumínio até o tempo de 5 minutos, apresenta um início de interação mecânica entre as partículas menores do alumineto de ferro, que é mais duro, e as partículas dúcteis do alumínio, conforme pode ser visto nos círculos da imagem (b) e na ampliação (c) da FIGURA 85.

A FIGURA 86 mostra as micrografias das misturas FA40M com 10 minutos de MR e FA40M com 15 minutos de MR, destacando nos círculos claros as partículas de alumínio e nos círculos escuros as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

FIGURA 86 - MICROGRAFIA POR MEV DA MISTURA

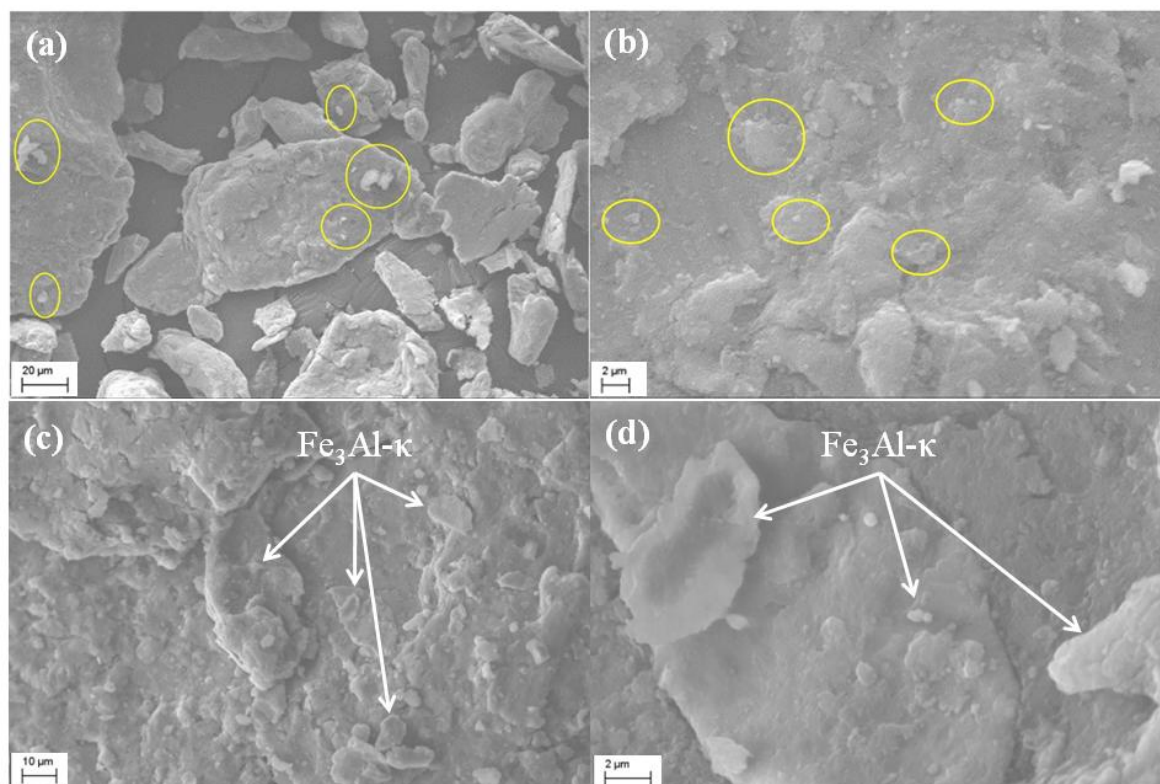


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA40M10  
(b) FA40M15

Com 10 minutos de MR as partículas de alumínio começam a adquirir uma forma mais arredondada (FIGURA 86(a)). As partículas de alumínio apresentaram pequena variação no diâmetro médio para  $116,3\mu\text{m} \pm 16,6\mu\text{m}$ . Com 15 minutos de MR (b) o diâmetro médio das partículas de alumínio aumenta um pouco mais e ocorre aumento também no desvio padrão das medidas do diâmetro, sendo o diâmetro médio de  $120,7\mu\text{m} \pm 29,76\mu\text{m}$ . Isto ocorre devido a incorporação de partículas de intermetálico junto as partículas de alumínio, além, do coalescimento entre as partículas de alumínio devido a energia fornecida pela MR. A FIGURA 87 mostra as micrografias ampliadas das amostras FA40M10 e FA40M15.

FIGURA 87 - MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA DASAMOSTRAS FA40M10 E FA40M15



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA40M10 1 kX  
 (b) FA40M10 6 kX  
 (c) FA40M15 1 kX  
 (d) FA40M15 6 kX.

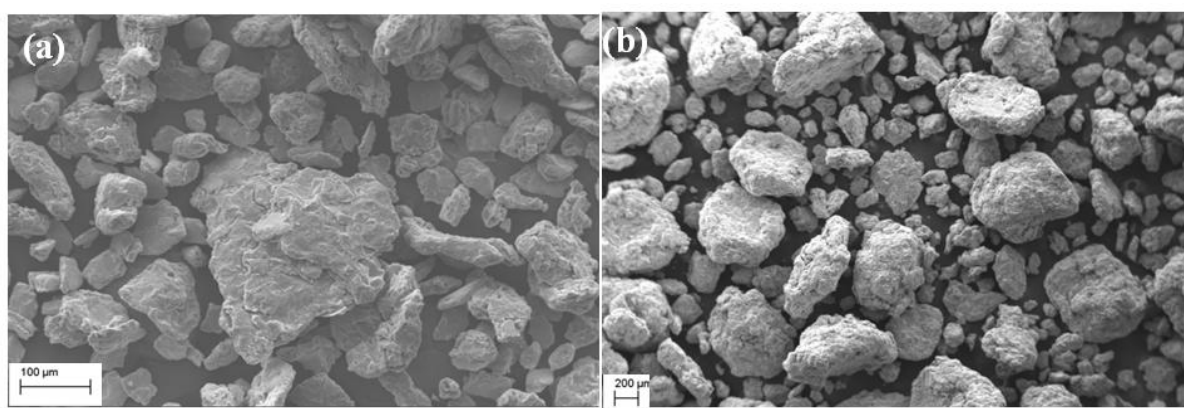
Os círculos claros (amarelo) mostrados na FIGURA 87 (a) e (b) são das partículas de de alumineto de ferro sobre as partículas de alumínio. A partir deste estágio as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  fraturam e começam a aderir na superfície do alumínio, conforme visto nos círculos da FIGURA 87 (b) que mostra fragmentos menores do alumineto de ferro. Com 15 minutos de MR (c) e (d) as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  se encontram incorporadas nas partículas de alumínio, ocasionando uma alteração na morfologia do alumínio que resulta em partículas mais rugosas.

De acordo com as investigações experimentais em processamento mecânico de pós, relatado por Boldyrev (2006) se dois sólidos deslizam um sobre o outro, a energia de atrito é transformada em calor nos pontos de contato. O calor gerado é dependente da área de contato,

da velocidade de deslizamento, do coeficiente de atrito e da condutividade térmica dos dois sólidos deslizantes. Neste sentido, parece que a energia do sistema e o atrito das partículas geraram calor suficiente para que ocorra soldagem entre as partículas.

Continuando o processo de MR as partículas de alumínio continuam a coalescer chegando a triplicar o tamanho da partícula, conforme é visto na FIGURA 88 para tempos de MR de 20 e 30 minutos.

FIGURA 88- MICROGRAFIA DA MR FA40M



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) 20 minutos de MR (FA40M20)  
(b) 30 minutos de MR (FA40M30).

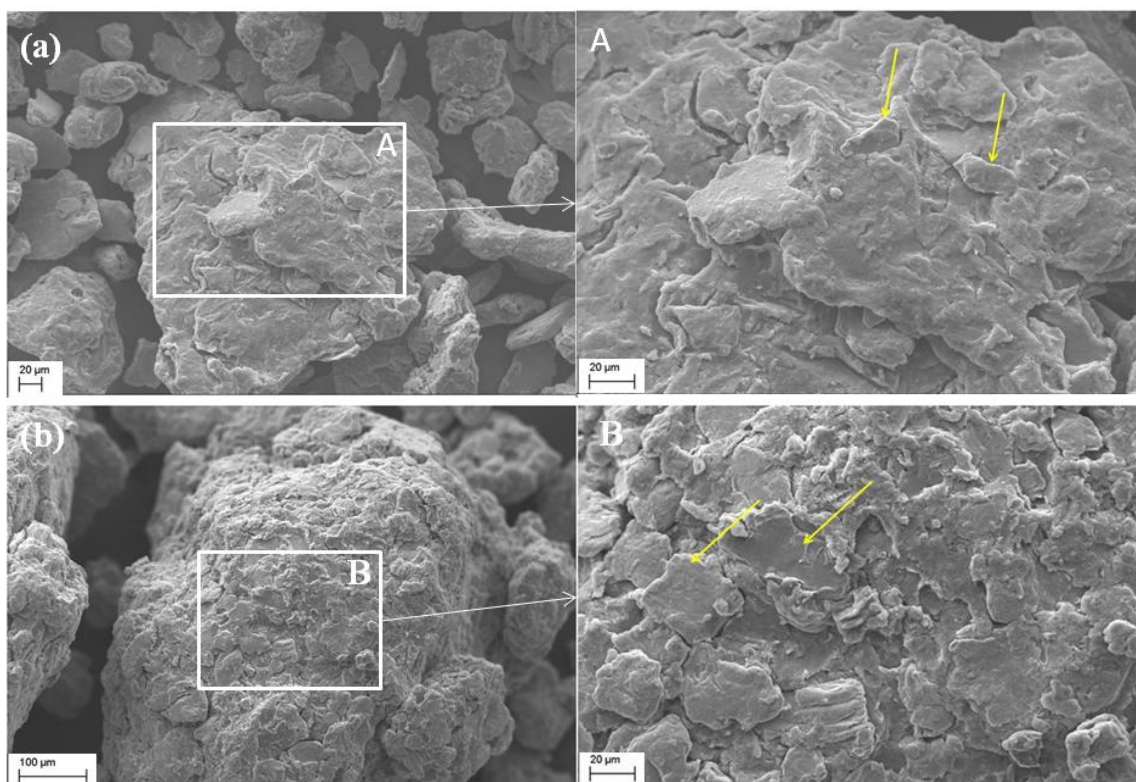
Com MR de 20 minutos não é possível identificar as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  que foram quase totalmente incorporadas nas partículas de alumínio, conforme visto na FIGURA 88(a). As partículas de alumínio apresentam forma mais arredondada, com superfície ainda mais irregular (rugosa) e com dois tamanhos distintos de partículas, muito provavelmente devido à agregação e desagregação que ocorre no moinho. As partículas maiores apresentaram um diâmetro médio de Feret de  $143,09 \mu\text{m} \pm 20,4 \mu\text{m}$  enquanto as partículas menores apresentaram diâmetro médio de  $98,75 \mu\text{m} \pm 22,95 \mu\text{m}$ .

Com 30 minutos de MR estas características ficam ainda mais evidentes, conforme visto na FIGURA 88(b). As partículas apresentam-se coalescidas com tamanho médio de  $857,70 \mu\text{m} \pm 95,36 \mu\text{m}$  para as partículas maiores e as partículas menores com diâmetro médio de  $207,87 \mu\text{m} \pm 51,11 \mu\text{m}$ .

A morfologia das partículas maiores de FA40M está mostrada na FIGURA 89.



FIGURA 89 - MEV DO COMPÓSITO CONVENCIONAL FA40M COM 20 E 30 MINUTOS DE MR



FONTE: O autor (2016).

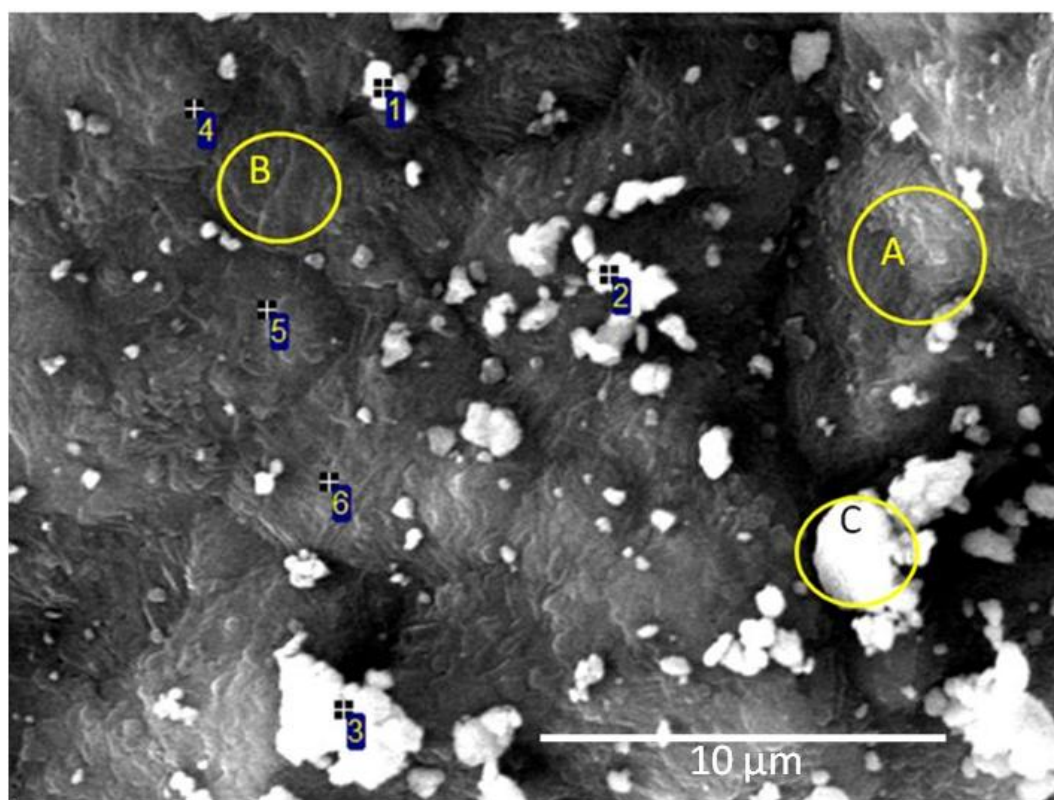
LEGENDA: (a) FA40M20 com ampliação de 500 X  
 (A) ampliação de 1 kX  
 (b) para a amostra FA40M30 com ampliação de 300 X  
 (B) ampliação de 1 kX

As setas mostradas no detalhe A, da imagem (a) e no detalhe B da imagem (b) na FIGURA 89, correspondem as partículas de alumineto de ferro que se apresentam aderidas na superfície do alumínio.

A formação de pós compósitos pelo tratamento de MR não é ainda compreendido e deve ser próximo ao que acontece na Mecanofusão. Herman et al (1992), em estudo com Mecanofusão de Ni e Al, verificaram que em compósitos com partículas micrométricas de Ni ocorreu aglomeração e consolidação por fusão das partículas gerando um composto fortemente ligado dos dois componentes. Este fenômeno parece ser similar ao que ocorreu com o compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ produzido pela técnica MR.

A FIGURA 90 mostra as partículas de alumínio e aglomerados de partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ , após a homogeneização da mistura em moinho Y e antes do processo de MR para a amostra FA20N.

FIGURA 90 - EDS4 FA20N ANTES DA MR



FONTE: O autor (2016).

EDS de pontos foi feito para identificar as diferentes composições de acordo com as tonalidades escuras e claras encontradas nas imagens por MEV. As regiões mais esbranquiçadas mostradas na FIGURA 90, como a do circulo A, podem indicar uma leve oxidação das partículas de alumínio. A região mais escura mostrada no circulo B é o alumínio. Na região branca, como a do circulo C são aglomerados de aluminetos de ferro nanométricos. Isto pode ser confirmado pelas composições dos pontos analisados que estão mostradas na TABELA31.

TABELA 31 - DADOS OBTIDOS NO EDS DA AMOSTRA FA20N ANTES DA MR

Espectro	Contrastes	Fase	Al % Massa	Fe % Massa
1	Claros	$\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$	64.56	35.44
2			85.33	14.67
3			61.95	38.05
4	Escuros	Al	99.19	0.81
5			99.37	0.63
6			99.21	0.79

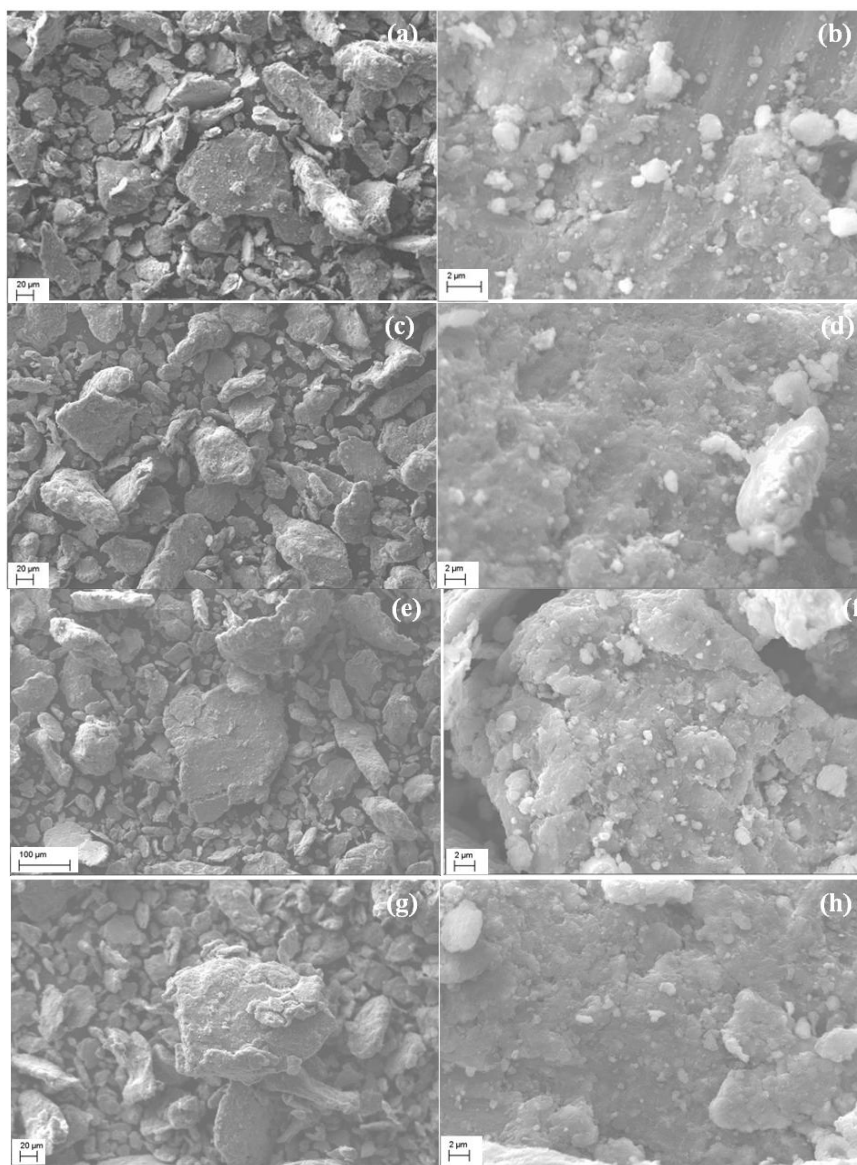
FONTE: O autor (2016).

Ainda que esta análise de EDS não mostre a composição química precisa, com relação às quantidades de cada elemento, principalmente nas partículas brancas, (possivelmente devido ao espectro ultrapassar os aglomerados de partículas) justifica-se seu uso para verificar quais são os elementos presentes na amostra e identificar as fases do compósito Al/ $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

Os espectros da fase branca, 1, 2 e 3 mostrados na FIGURA 90 e com a composição na TABELA 31 apresentam percentual significativo de ferro na composição o que permite concluir que sejam as partículas nanométricas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ , enquanto que os espectros 4, 5 e 6 apresentam um percentual bem baixo de ferro, provavelmente afetado por partículas nanométricas não visíveis neste aumento que interferiram na análise. Assim, as regiões mais escuras das microscopias são de alumínio, regiões mais esbranquiçadas podem conter óxidos de alumínio na superfície e as regiões mais claras são do alumineto de ferro.

A FIGURA 91 mostra a morfologia obtida por MEV do compósito de Alumínio, com partículas de tamanho entre 75 e 150  $\mu\text{m}$  e alumineto de ferro, com tamanho médio de partículas de 80 nm, para diferentes tempos de MR do compósito FA20N.

FIGURA 91- MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 20% DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ NANOMÉTRICO EM DIFERENTES TEMPOS DE MR



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA20N05 com 500X de aumento  
 (b) FA20N05 com 6 kX de aumento  
 (c) FA20N10 com 500 X de aumento  
 (d) FA20N10 com 6 kX de aumento  
 (e) FA20N15 com 500 X de aumento  
 (f) FA20N15 com 6 kX de aumento  
 (g) FA20N20 com 500 X de aumento  
 (h) FA20N20 com 6 kX de aumento

As micrografias da FIGURA 91 mostram as misturas da composição FA20N em (a) com tempo de 5 minutos (FA20N05) e ampliação de 500x e em (b) com ampliação de 6 kx.

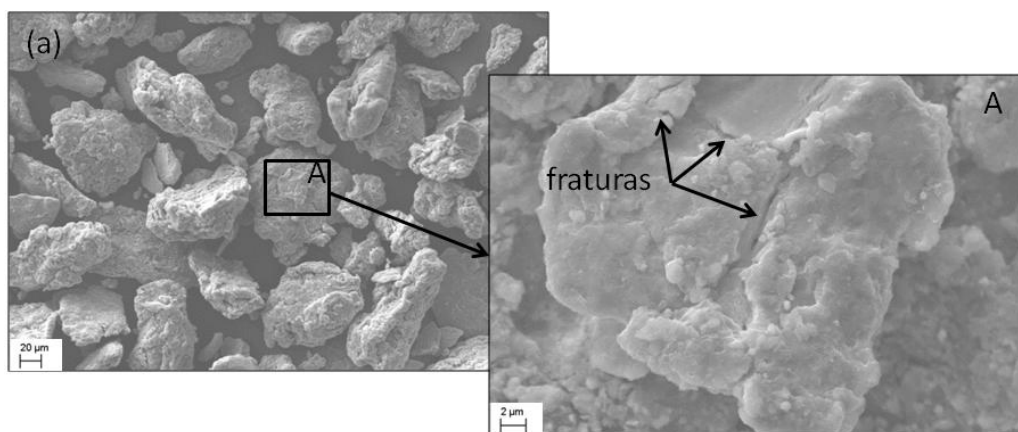


Em (c) a amostra FA20N10 com ampliação de 500x e em (d) ampliação de 6 kx. A imagem (e) corresponde a amostra FA20N15 com ampliação de 500x e (f) com ampliação de 6 kx. A imagem (g) corresponde a amostra FA20N20 com 500x e (h) com 6 kx de ampliação.

A análise das micrografias mostra que, para tempos de 5 e 10 minutos não ocorreu interação entre as partículas ficando as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  soltas sobre as partículas de alumínio, enquanto que em tempos de 15 minutos, encontra-se aderidas na superfície do alumínio, grande quantidade de partículas de alumineto de ferro, e para tempos de 20 minutos de MR parte das partículas do intermetálico foram incorporados na matriz.

A amostra FA20N após 20 minutos de MR (FA20N20) foi peneirada para facilitar a análise em relação à morfologia das partículas e a parte retida na peneira #150 está mostrada na FIGURA 92, na imagem (a) com 500X e no detalhe A, com 1 kX de ampliação.

FIGURA 92 - MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 20% DE  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  NANOMÉTRICO COM 20 MINUTOS DE MR (FA20N20) APÓS PASSAR NA PENEIRA #150

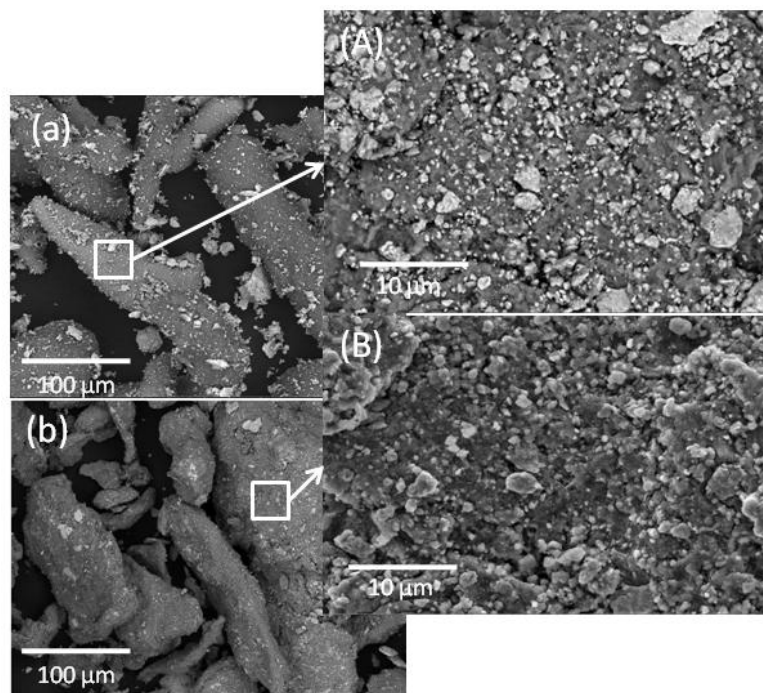


FONTE: O autor (2016).

Pela análise das micrografias da FIGURA 92 é possível confirmar que as partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ , mais claras, foram incorporadas na matriz de alumínio com o aumento do tempo de MR de modo que as partículas claras do alumineto de ferro não são mais tão facilmente identificadas. Além disso, é possível verificar, no detalhe A, que as partículas de alumínio vão sendo fragilizadas com o trabalho durante a MR. Como o que se desejava neste trabalho é que as partículas nanométricas de alumineto de ferro ficassem preferencialmente na superfície este tempo, de 20 minutos de MR foi descartado para utilizar no revestimento. O tempo de MR utilizado para o pó aplicado no revestimento foi de 15 minutos. Este tempo foi suficiente para que as partículas ficassem ancoradas na superfície do alumínio sem que sofresse uma

penetração mais profunda. Esta condição pode ser visualizada na micrografia da FIGURA 93, obtida por MEV com BSE, da amostra antes e depois de 15 minutos de MR.

FIGURA 93 - MICROGRAFIA POR MEV EM BSE DAS AMOSTRAS DE FA20N



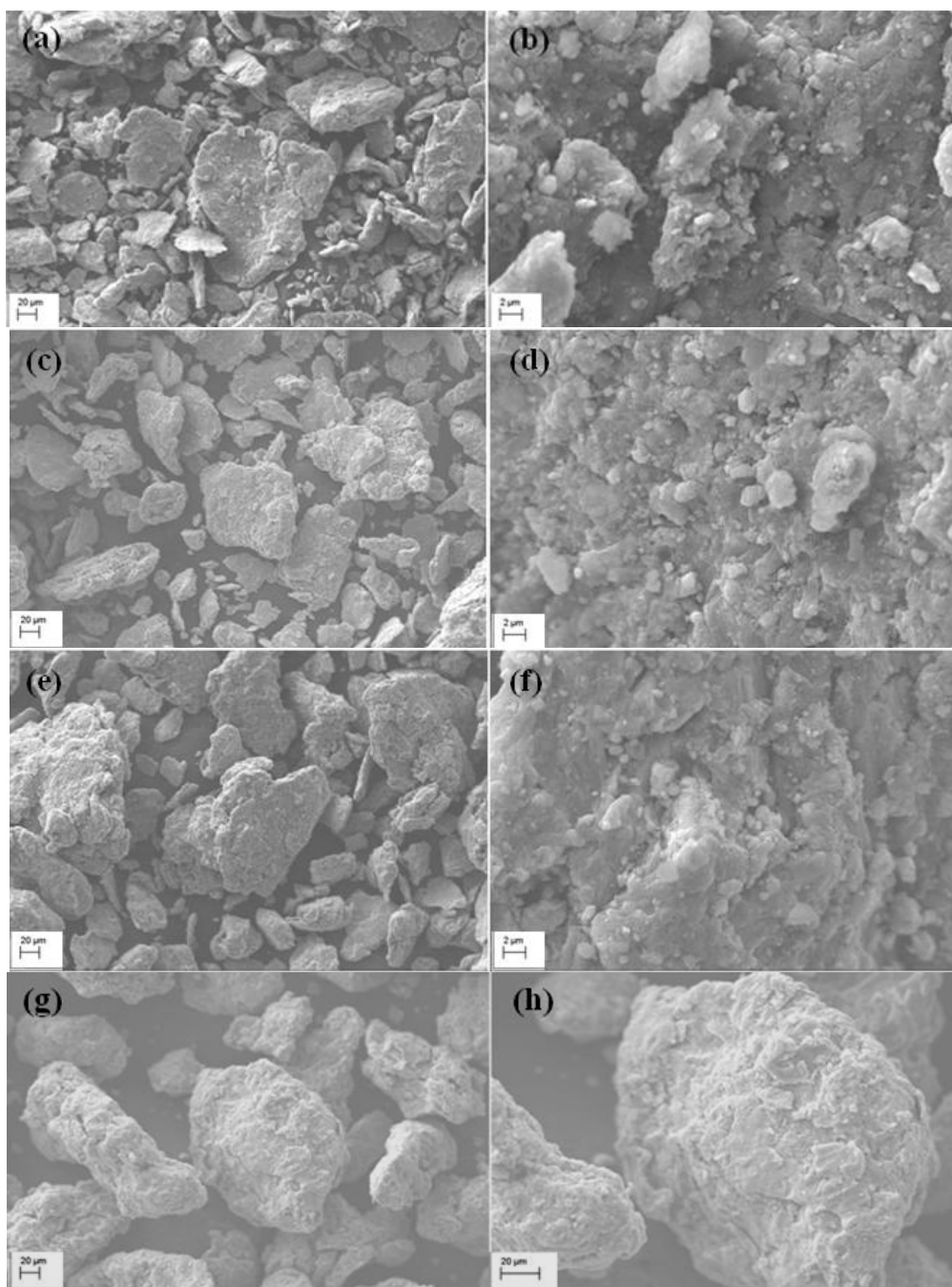
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) antes da MR  
(b) após 15 minutos de MR.

Pela imagem da FIGURA 93, é possível verificar as partículas e aglomerados de alumineto de ferro (no contraste claro) e as partículas de alumínio (no contraste escuro). Na imagem (a) e no detalhe (A) as partículas de alumineto estão na superfície do alumínio. Com 15 minutos de MR (imagem (b) e detalhe (B)) os aglomerados menores de alumineto foram incorporadas na matriz de alumínio. Esta condição pode ser suficiente para assegurar que as partículas de alumineto e alumínio não segreguem durante o manuseio e sejam menos susceptíveis de dissociar durante a deposição permitindo, neste caso, que o alumineto alcance o substrato sem que ocorra perda de material durante o voo.

A FIGURA 94 mostra a morfologia obtida para o compósito com proporção de 40% de Alumineto de Ferro nanométrico em matriz de alumínio para diferentes tempos de MR.

FIGURA 94 - COMPÓSITO DE ALUMÍNIO COM 40% DE  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  NANOMÉTRICO EM DIFERENTES TEMPOS DE MR

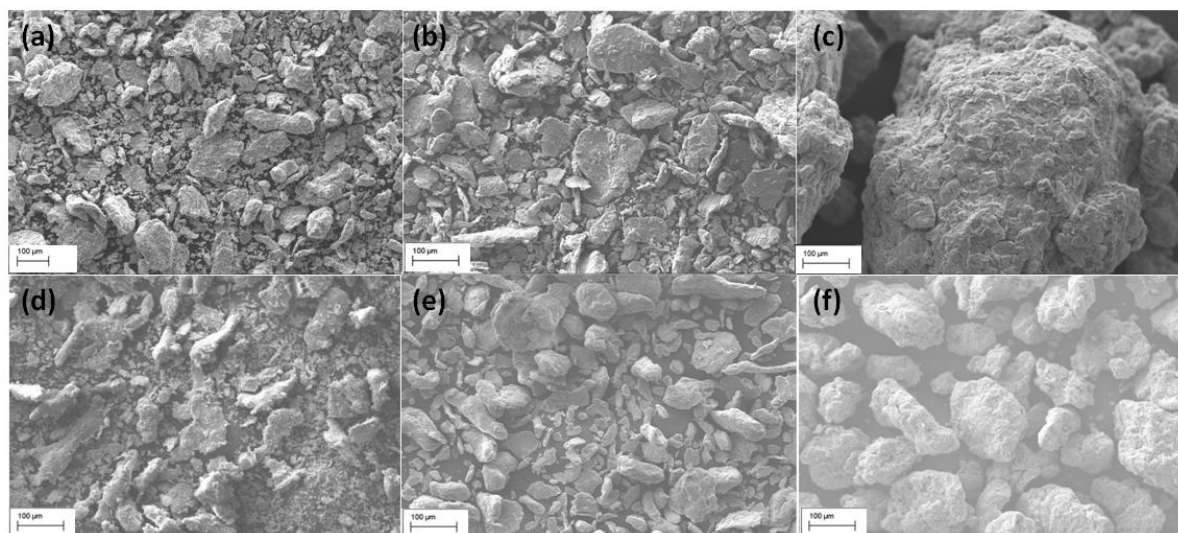


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA40N05 com 500 X de aumento  
 (b) FA40N05 com 6 kX de aumento  
 (c) FA40N10 com 500 X aumento  
 (d) FA40N10 com 6 kX de aumento  
 (e) FA40N15 com 500 X de aumento  
 (f) FA40N15 com 6 kX de aumento  
 (g) FA40N20 com 500 X de aumento  
 (h) FA40N20 com 6 kX DE AUMENTO.

A FIGURA 95 mostra a evolução no tamanho das partículas dos compósitos com 40% de alumineto de ferro tanto para a condição micrométrica como para a condição nanométrica.

FIGURA 95- MICROGRAFIA POR MEV DO COMPÓSITO DE Al/Fe<sub>3</sub>Al-k

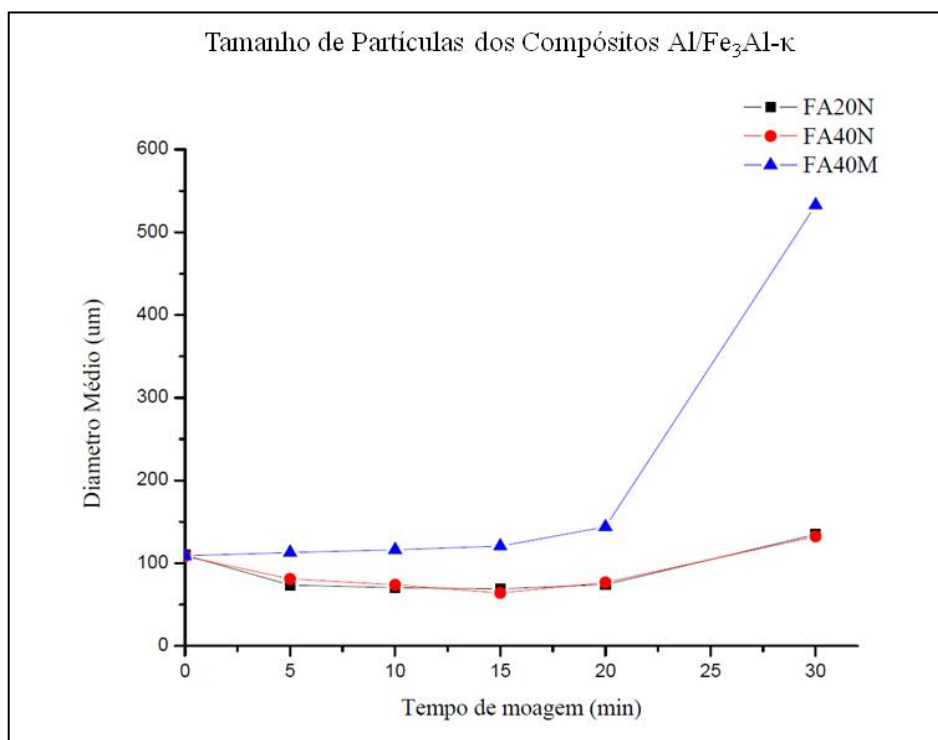


FONTE: O autor (2016)

LEGENDA: (a) FA40M00 Com partículas Micrométricas  
 (b) FA40M15 e (c) FA40M30  
 (d) FA40N00 Com partículas nanométricas  
 (e) FA40N15  
 (f) FA40N30

Em um comparativo entre o compósito com partículas micrométricas do intermetálico, FIGURA 95 (a), (b) e (c) e com partículas nanométricas de intermetálico (d), (e) e (f). Nas imagens (c) e (f) de mesma magnificação verifica-se, claramente, a diferença de coalescimento entre as duas condições, sendo que no pó com alumineto micrométrico ocorreu um coalescimento bem superior a condição com pó de alumineto nanométrico. O gráfico da FIGURA 96 apresenta o crescimento das partículas do compósito em função do tempo de MR para as três condições estudadas.

FIGURA 96 - GRÁFICO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS DOS COMPÓSITOS COM O TEMPO DE MR



FONTE: O autor (2016).

Pela análise do gráfico da FIGURA 96 verifica-se que as partículas com o Fe<sub>3</sub>Al-κ micrométrico apresentaram um aumento no diâmetro com o acréscimo do tempo, sendo, este aumento, bem expressivo com o tempo de 30 minutos. No caso dos compósitos com partículas nanométricas, tanto com 20% como com 40%, ocorre uma pequena redução de tamanho nos tempos iniciais até 15 minutos e um acréscimo de tamanho a partir de 20 minutos de MR. Materiais dúcteis como o alumínio tendem a soldar (coalescer) e conseqüentemente, as partículas aumentam de tamanho e achatam nos primeiros estágios da MR. Em um trabalho, Eckert et al. (1992) verificaram que em Moagem de Alta Energia (MAE) materiais com alto ponto de fusão tendem a reduzir o tamanho com o tempo de moagem. No compósito com partículas micrométricas houve pouca interferência do alumineto de ferro nas partículas de alumínio e, por isso, ocorreu o contato entre as partículas de alumínio permitindo a soldagem das partículas e, conseqüentemente, o aumento de tamanho. No compósito as partículas nanométricas ficaram mais homogeneamente distribuídas na superfície do alumínio reduzindo o contato Al-Al impedindo o coalescimento. A quantidade de partículas

nanométricas não parece ter influenciado no coalescimento das partículas do composto, no entanto, a introdução de partículas nanométricas de intermetálico pode ter fragilizado o alumínio facilitando, desta forma, a fratura das partículas durante o processo conforme pode ser visto no detalhe A da FIGURA 92.

Quando o conteúdo de alumínio é avaliado em relação à massa de partículas hóspedes e de acolhimento de 0,4 e 0,6 respectivamente, as partículas hóspedes são agregadas para a superfície caracterizando um revestimento de superfície heterogênea. Com quantidade menor de partículas hóspedes 0,2 contra 0,8 de partículas hospedeiras, a cobertura é mais homogênea. Este efeito também foi descrito por Cuenca-Alvarez et al. (2012).

Utilizando rotação baixa (350 rpm) o superaquecimento pode ser evitado. O atrito das partículas mais grossas tem lugar nos primeiros estágios do processo e ocorre redução no tamanho da partícula do compósito. Com o tempo, Cuenca-Alvarez et al. (2012) observaram que as partículas tendem a aumentar de tamanho. Este fenômeno sugere que as partículas hóspedes que tenham sido previamente ligadas à superfície das partículas de acolhimento, agora são separadas devido à passagem sucessiva em todo intervalo de compressão (CUENCA-ALVAREZ et al., 2012).

Os compósitos com tempos de 15 minutos foram utilizados para aplicação no revestimento por apresentarem o tamanho adequado para o processo de FSp, entre 75 e 100  $\mu\text{m}$  e as partículas do intermetálicos na superfície, porém, ancoradas na matriz.

Assim, um pó compósito misturado homogeneamente foi produzido sem necessidade de ligantes, possibilitando que os diferentes componentes do compósito não sejam separados em operações como as de Aspersão Térmica.

A FIGURA 97 mostra os difratogramas de raios x feitos para as amostras (a) FA20N, (b) FA40N e (c) FA40M.

FIGURA 97- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DE 15 MINUTOS DE MR

Continua

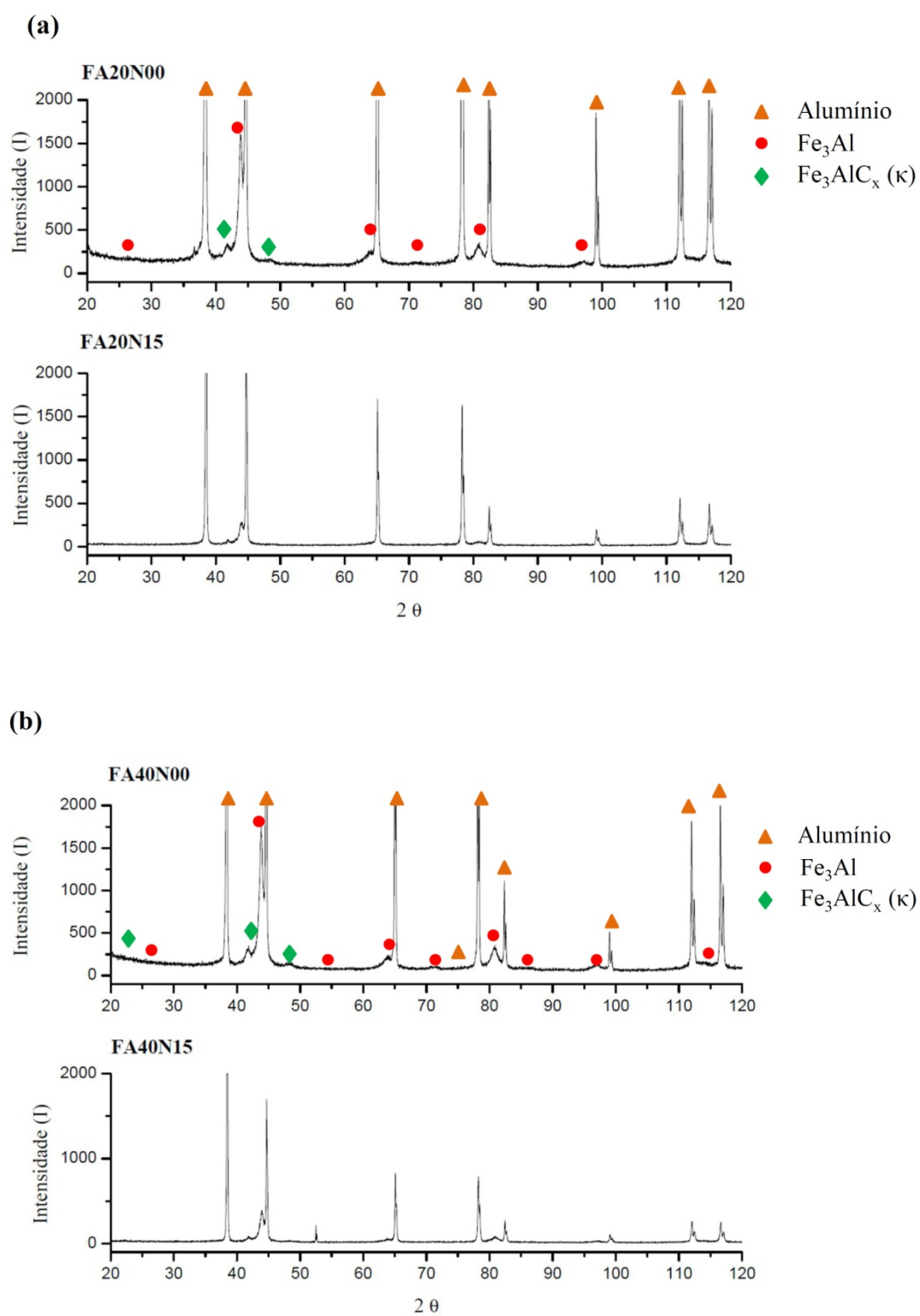
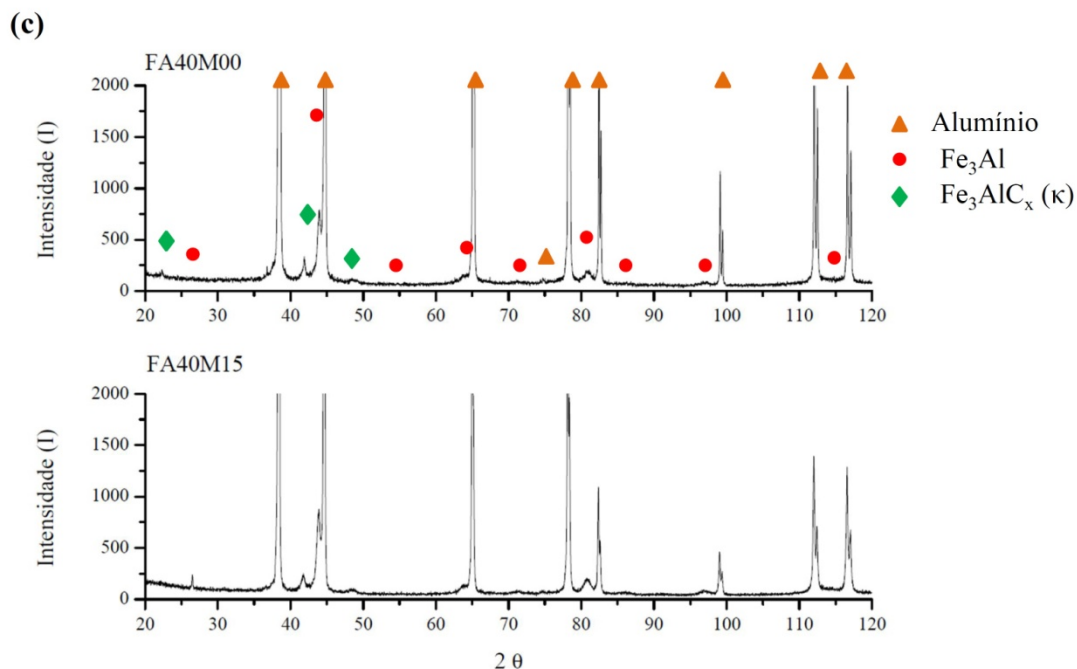


FIGURA 97 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS AMOSTRAS ANTES E DEPOIS DE 15 MINUTOS DE MR

Conclusão



FONTE: O autor (2016).

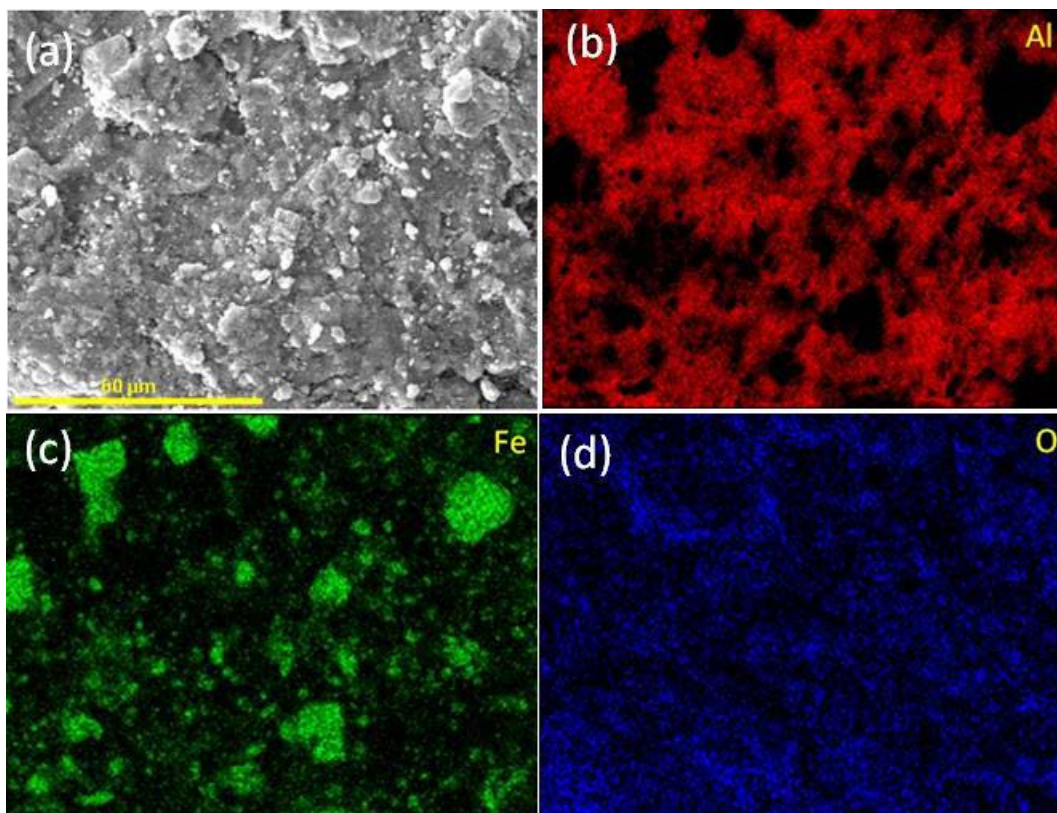
LEGENDA: (a) FA20N  
(b) FA40N  
(c) FA40M

Para facilitar a visualização das fases foi seccionada a escala de intensidade até 2000 para todos os difratogramas. A análise dos picos nos difratogramas da FIGURA 97(a), (b) e (c) e a comparação dos difratogramas com as cartas cristalográficas, permite supor que não ocorreu transformação de fases, detectáveis por DRX, durante este processo de produção do compósito por MR.

Análises por EDS foram feitas para verificar a distribuição das partículas de alumineto no compósito formado, bem como avaliar a presença de óxidos por esta técnica de análise. A FIGURA 98 apresenta o mapa de análise feito por EDS para o compósito FA20N15.



FIGURA 98 - MAPA FEITO POR EDS DO COMPÓSITO FA20N COM 15 MINUTOS DE MR

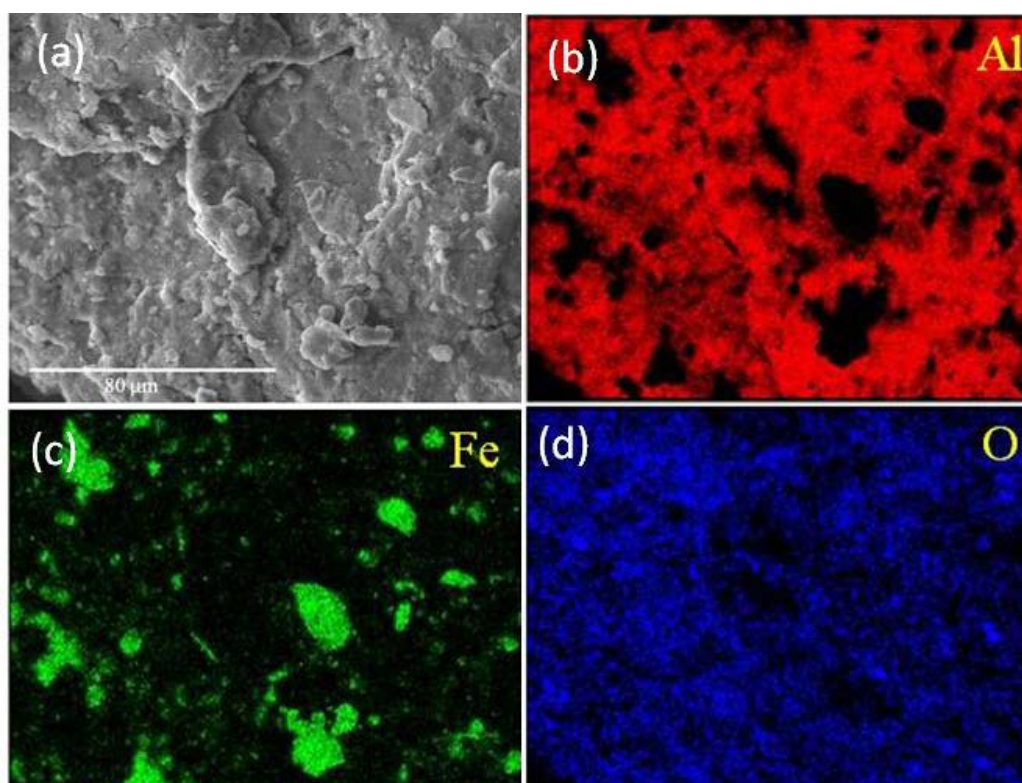


FONTE: O autor (2016)

O mapa de EDS feito por MEV, apresentado na FIGURA 98, mostra na imagem (a) o mapa geral da região onde foi feita a análise. A cor vermelha, imagem (b) representa o Al indicando a matriz do compósito. A presença de Fe na cor verde, imagem (c) indica onde se encontram as partículas de alumineto de ferro. As partículas de alumineto estão ou dispersos ou aglomerados por toda a superfície da partícula hospedeira. A cor azul, imagem (d) indica a presença de oxigênio que se sobrepõe a presença de alumínio, podendo ser de óxido de alumínio. No entanto, por DRX não foi detectado óxido de alumínio no pó compósito. Isto pode indicar que a oxidação é muito baixa ou está formada somente na superfície, em uma espessura muito baixa.

A FIGURA 99 apresenta o mapa de EDS feito por MEV do compósito FA40M com 15 minutos de MR.

FIGURA 99 - EDS DE MAPA DA AMOSTRA FA40M15

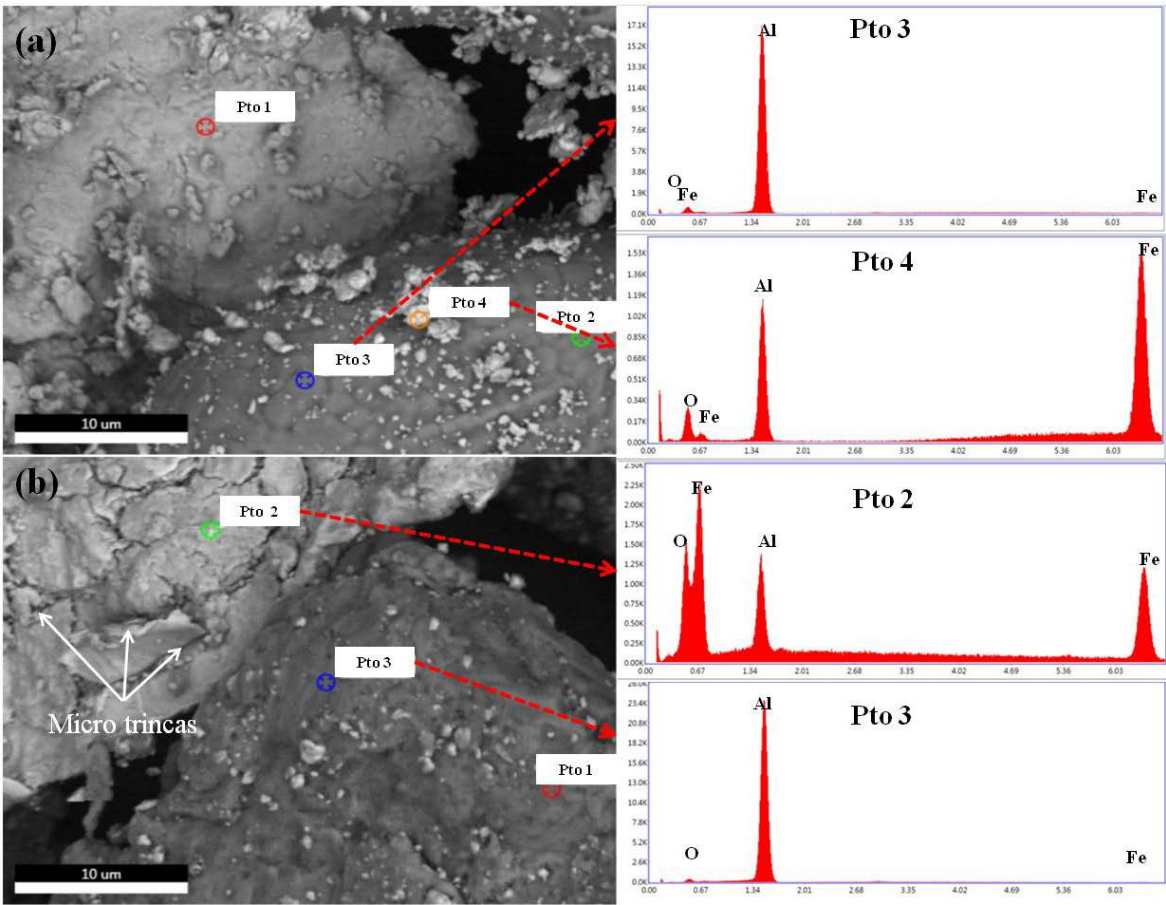


FONTE: O autor (2016)

A análise por EDS, da FIGURA 99, mostrou, também, a presença de óxidos na superfície das partículas deste compósito. Em comparação com o mapa mostrado na FIGURA 98, o mapa da amostra FA40M15, imagem (a) aparenta ter um nível de oxidação maior, imagem (d) provavelmente porque a oxidação esta ocorrendo preferencialmente no alumínio, imagem (b). Como nesta situação as partículas de alumineto, imagem (c) são micrométricas elas ocupam uma menor área superficial do alumínio, deixando uma área maior de alumínio descoberta o que facilita o contato com o oxigênio e consequentemente aumenta a oxidação.

Na FIGURA 100 são mostrados os pontos de análises por EDS do compósito FA20N antes e depois do processo de MR e a na TABELA 32 se encontram os dados das análises em pontos escolhidos para avaliação.

FIGURA 100 - EDS DE PONTOS DAS AMOSTRAS



FONTE: O autor (2016)

LEGENDA: (a) FA20N00  
(b) FA20N15

TABELA 32 - PERCENTUAL DE ELEMENTOS POR EDS

Amostra	Ponto	Elemento	% Massa	% Atômico
FA20N00	3	Al	94,9	92
		Fe	0,5	0,3
		O	4,6	7,7
	4	Al	66,1	58,3
		Fe	8,3	3,6
		O	25,6	38,1
FA20N15	2	Al	17,4	21,7
		Fe	63,7	38,5
		O	18,9	39,8
	3	Al	98,7	97,8
		Fe	-	-
		O	1,3	2,2

FONTE: O autor (2016)

Pela comparação entre os espectros do ponto 3 da imagem (a) e do ponto 3 da imagem (b) (FIGURA 100) pode-se pressupor que as partículas de alumínio não sofreram grande oxidação durante a moagem. Mas, as partículas de alumínio que foram recobertas com o alumineto (ponto 2 da imagem (b)) apresentaram um nível de oxidação maior. Além do espectro, a morfologia da partícula apresentando trincas, imagem (b) pode indicar a formação de um óxido de FeAl. Como este óxido não foi detectado na difração de raios x desta mesma amostra, supõe-se que o nível de oxidação tenha sido baixo. A oxidação das partículas durante o processo de fabricação é também um problema a ser considerado, isto porque, obviamente, o teor de óxidos das partículas aspergidas afeta o nível de oxidação do revestimento (FAUCHAIS et al., 2010).

#### 4.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

O revestimento do compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ foi construído através de deposição por Aspersão Térmica Chama a pó (FSp) sobre substrato de aço, em forma de placas, para avaliar as características do revestimento, resistência ao dobramento e resistência a oxidação e em forma cilíndrica ("tarugos") para avaliar a aderência/coesão.

Nesta etapa foi avaliada a qualidade do revestimento em relação ao ensaio de dobramento e adesão, as características do revestimento em relação à morfologia e formação de novas fases, e as propriedades como dureza e a resistência a oxidação.

##### 4.3.1 Substrato

A rugosidade do substrato foi obtida com as condições de jateamento apresentada na metodologia e estão mostradas na TABELA 33.

TABELA 33 - RUGOSIDADE DO SUBSTRATO

<b>Amostra</b>	<b>Ra</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Ry</b>	<b><math>\sigma</math></b>
FA20ND1A1	7,13	0,86	43,73	4,22
FA20ND1A2	7,23	0,92	42,75	4,35
FA20ND2A1	7,08	0,78	41,37	3,98
FA20ND2A2	7,32	0,98	44,23	5,01
FA40ND1A1	7,17	0,9	41,78	5,21
FA40ND1A2	7,29	0,78	41,85	3,17
FA40ND2A1	7,64	0,81	44,83	4,91
FA40ND2A2	7,20	0,85	42,92	3,05
FA40MD1A1	7,35	0,75	41,79	2,72
FA40MD1A2	7,30	0,67	41,21	2,73
FA40MD2A1	7,02	0,62	40,50	1,76

FONTE: O autor (2016).

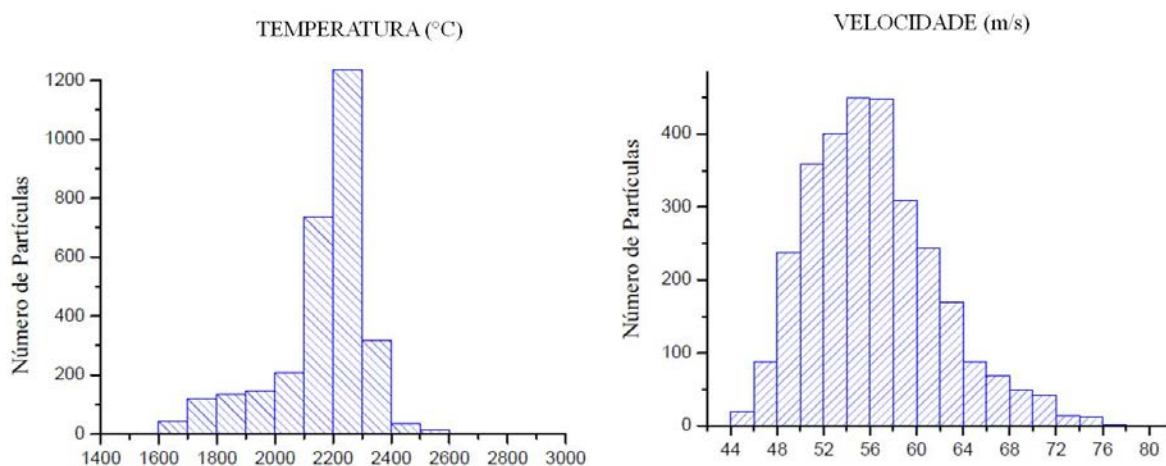
Os dados  $R_a$  de rugosidade encontram-se dentro do recomendado por Lima e Trevisan (2002) que recomendam entre 2,5 e 13  $\mu\text{m}$  e Paredes (2012) que recomenda abaixo de 10  $\mu\text{m}$  para aplicações com alumínio. Com relação aos valores de Ry, Paredes; Amico; D'Oliveira (2006) recomendam entre 50 e 60  $\mu\text{m}$  para aplicações com alumínio. Neste sentido a rugosidade ficou um pouco abaixo utilizando o abrasivo G30 (#36 mesh). Melhores condições de Ry podem ser alcançadas utilizando abrasivos G20 (#25).

#### 4.3.2 Velocidade das partículas

Foram avaliados os parâmetros de velocidade das partículas e temperatura atingida pelas partículas quando aplicado por FSp para a taxa de alimentação e os parâmetros utilizados. A resposta dada é para um tempo de 10 segundos com uma taxa de detonação medida de 286 partículas por segundo. A FIGURA 101 mostra a distribuição de temperatura e velocidade alcançada pelas partículas durante o voo.



FIGURA 101 - HISTOGRAMA DA TEMPERATURA E VELOCIDADE DAS PARTÍCULAS DURANTE A APLICAÇÃO POR AT CHAMA PÓ

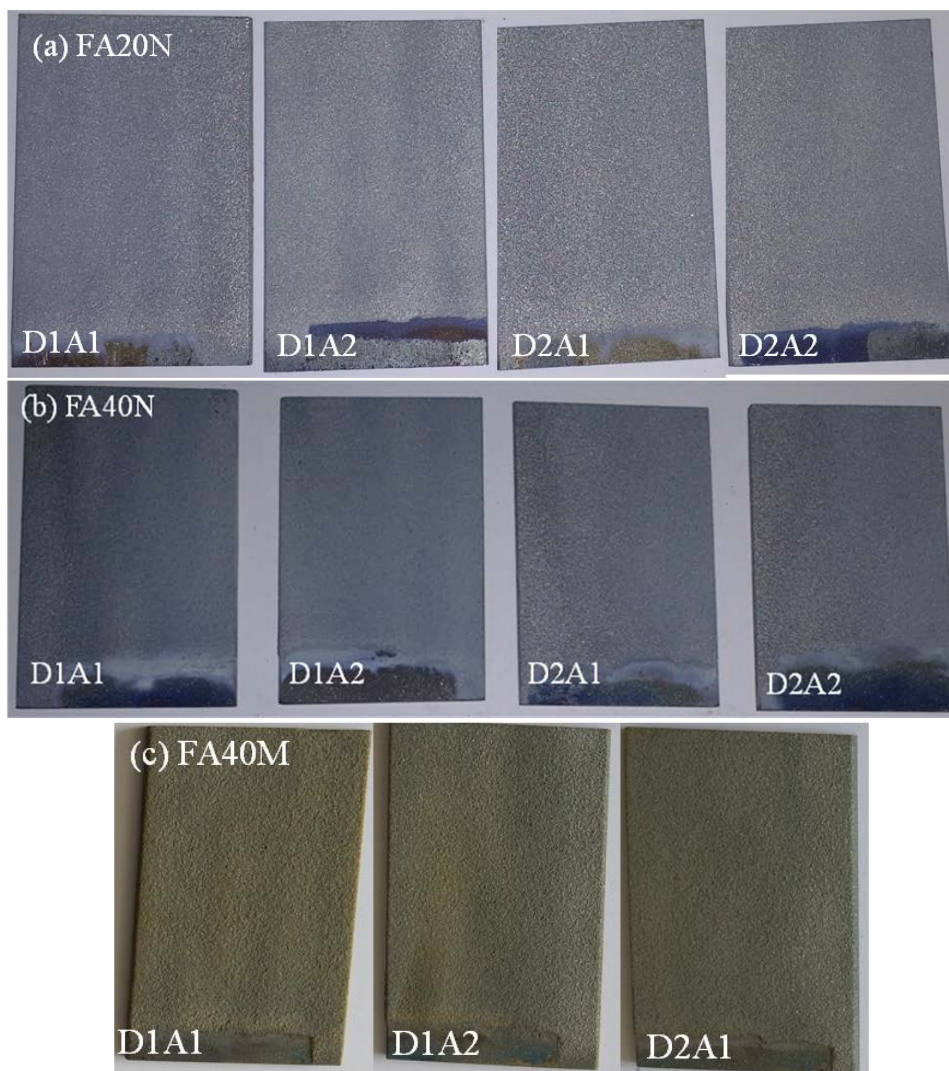


FONTE: O autor (2016).

Pelas medidas realizadas, a uma distância de 150 mm do bico de saída da pistola, todas as partículas mostraram temperatura superior a 1600°C, sendo a temperatura média de 2166°C. Esta temperatura oferece energia suficiente para que pequenas partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  fundam ao passar pela chama, uma vez que a temperatura de fusão deste intermetálico é 1502°C (DEEVI E SIKKA, 1996). A velocidade média das partículas foi de 56 m/s o que permite uma exposição à temperatura de fusão durante  $3,6 \times 10^{-4}$  segundos. Considerando que o principal mecanismo de ancoramento mecânico é a Energia Cinética da partícula, a velocidade pode ser considerada muito baixa, no entanto, é inerente ao processo FSp. Velocidades maiores podem ser alcançadas com outros processos de AT. Porém, a baixa velocidade das partículas é compensada, neste processo, pelo tempo maior de exposição a temperatura o que facilita a deformação da partícula e melhora a molhabilidade.

As placas revestidas para ensaio de dobramento e de resistência a corrosão estão mostradas na FIGURA 102.

FIGURA 102 - PERFIL DOS REVESTIMENTOS APLICADOS POR FSp



FONTE: O autor (2016).

Pela análise visual e por lupa (50 X) foi possível verificar que o revestimento ficou distribuído de forma homogênea e sem microtrincas na superfície, nas três condições aplicadas, conforme mostrado na FIGURA 102, imagens (a), (b) e (c). A diferença de coloração se deve em grande parte a condição de iluminação da fotografia.

O pó utilizado teve bom comportamento com relação a fluidez de aspersão. O pó composto FA20N15 não apresentou entupimento na tubulação ou no bico de injeção das partículas. A condição FA40N15 apresentou dificuldade em alguns poucos momentos durante

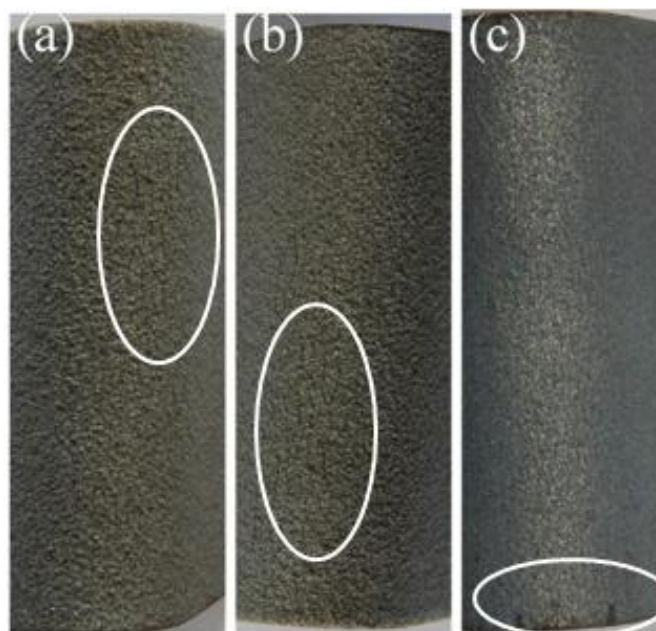
a deposição das amostras. O pó FA40M15 foi o que apresentou maior dificuldade durante a deposição ocasionando algumas paradas por entupimento do sistema de injeção do pó.

#### 4.3.3 Dobramento

O ensaio de dobramento foi feito no início de cada aplicação sempre na condição D1A1 (distância de 150 mm e pré-aquecimento de 120°C) para ajustar os parâmetro de processamento como fluxo e pressão dos gases até a condição em que o ensaio de dobramento apresentasse a condição aprovada (ideal). Foram aplicados revestimentos com espessura acima de 175  $\mu\text{m}$  conforme os padrões recomendados pela marinha americana MIL-STD-2138 para ensaios de dobramento (Appud de PAREDES, 1998).

Na avaliação da aparência da superfície pelo ensaio de dobramento, mostrado na FIGURA 103, verificam-se microtrincas, na região de tensão, para a condição (a) e (b) e pequena delaminação, na região próxima da borda inferior, na condição (c), as quais segundo a Norma Petrobras N-2568/2011 não devem ser considerados.

FIGURA 103 - ENSAIO DE DOBRAMENTO EM CAMADA DEPOSITADA POR FSp: (A) FA40M , (B) FA20N E (C) FA40N



FONTE: O autor (2016).



Como o revestimento não apresentou indícios de delaminação significativa ou trincas grosseiras até o substrato, podem ser classificados como ideal de acordo com a Norma Petrobras N-2568/2011 que permite microtrincas finas e curtas sem deslocamento.

#### 4.3.4 Espessura do revestimento

Para todas as amostras foram mantidos constantes o número de passes (três). As análises de espessura do revestimento das amostras, para ensaio de corrosão e ensaio de adesão, estão mostradas TABELA 34 que apresenta a espessura de camada medida, nas placas, por meio de Medidor de espessura com indutor magnético e conferida por microscopia ótica.

TABELA 34 - ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS

<b>Amostra</b>	<b>Espessura Média Indutor Magnético (µm)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Espessura Média por MO (µm)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Diferença</b>
<b>FA20ND1A1</b>	210,3	31,4	187,0	29,3	23,3
<b>FA20ND1A2</b>	220,8	76,4	187,0	18,2	33,8
<b>FA20ND2A1</b>	297,0	35,7	334,0	28,5	-37,0
<b>FA20ND2A2</b>	203,5	25,4	167,2	9,5	+36,2
<b>FA40ND1A1</b>	249,3	36,5	312,4	34,0	-63,1
<b>FA40ND1A2</b>	276,4	41,2	355,0	21,9	-78,6
<b>FA40ND2A1</b>	320,9	49,1	353,2	30,6	-32,3
<b>FA40ND2A2</b>	340,3	38,1	364,6	19,6	-24,6
<b>FA40MD1A1</b>	287,7	31,6	480,3	24,8	-192,6
<b>FA40MD1A2</b>	274,7	31,9	592,1	38,0	-317,5
<b>FA40MD2A1</b>	291,5	44,2	477,6	24,7	-186,1

FONTE: O autor (2016).

Como já era esperado, medição por indução magnética apresenta uma variação de valores com relação as medidas feita através de microscopia ótica e de forma muito significativa em revestimentos com alumineto de ferro micrométrico. Isto se deve a condição

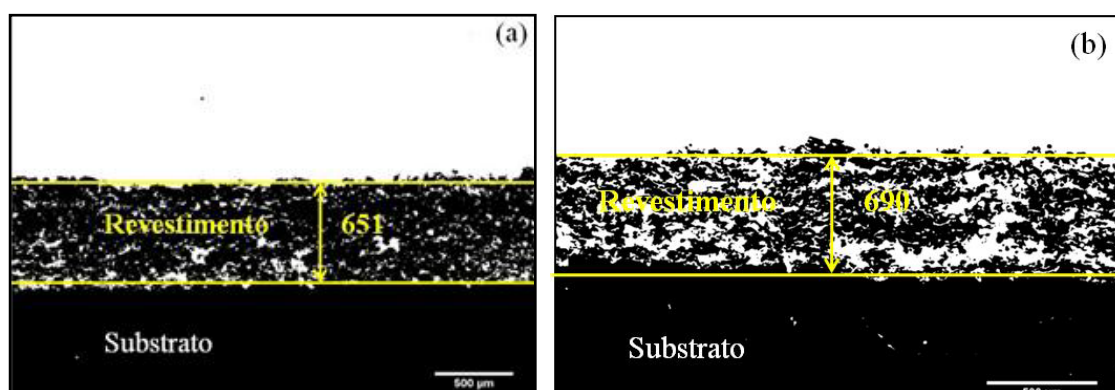
ferromagnética que o alumineto de ferro apresenta. Devido a isto, esta técnica não se mostra confiável para ser utilizada para medir espessura em revestimento de alumineto de ferro.

Considerando uma revisão de literatura, Paredes (1998) recomenda como amostras para ensaio de corrosão eletroquímica, revestimentos com espessura acima de 250  $\mu\text{m}$ , para evitar a porosidade passante. Esta espessura pode ser obtida através do controle da velocidade linear e da quantidade de passes. Para o ensaio de corrosão, foram utilizadas as amostras na condição D2A1 para todos os revestimentos compósitos estudados.

Como o número de passes utilizados foi o mesmo para todas as amostras, a variação da espessura pode estar associada a distância de aplicação do material. Distâncias de 200 mm apresentaram uma maior espessura no revestimento.

Camadas com revestimento acima de 600  $\mu\text{m}$ , também foram depositadas, conforme mostrado na FIGURA 104, com o compósito com hóspedes de alumineto de ferro nanométrico, na condição D1A1 e não ocorreu deslocamento da camada.

FIGURA 104 - ESPESSURA DO REVESTIMENTO OBTIDA



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA20N  
(b) FA40N

#### 4.3.5 Temperatura pré-aquecimento do substrato

Os valores de temperatura medidas no substrato e no instante final da aplicação estão mostrados na TABELA 35

TABELA 35 - TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO E DO INSTANTE FINAL DA DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO

Amostra	Chapas			Cilindros (Adesão)		
	pré aquecimento	após deposição	Variação	pré aquecimento	após deposição	Variação
<b>FA20ND1A1</b>	110	238	+128	130	200	+70
<b>FA20ND1A2</b>	208	280	+72	200	232	+32
<b>FA20ND2A1</b>	128	240	+112	123	180	+57
<b>FA20ND2A2</b>	200	270	+70	198	230	+32
<b>FA40ND1A1</b>	130	540	+410	124	270	+146
<b>FA40ND1A2</b>	210	560	+350	215	355	+140
<b>FA40ND2A1</b>	125	479	+354	125	263	+138
<b>FA40ND2A2</b>	220	514	+294	200	313	+113
<b>FA40MD1A1</b>	127	460	+333	127	220	+93
<b>FA40MD1A2</b>	220	550	+330	218	270	+52
<b>FA40MD2A1</b>	128	480	+352	125	225	+100

FONTE: O autor (2016).

A temperatura final do corpo de prova após a deposição foi maior para os revestimentos com maior espessura. Isto ocorre devido à energia que é transferida para o revestimento pelos múltiplos passes na formação de camadas mais espessas. Para todas as amostras o número de passes utilizados foi o mesmo, porém, para obter espessuras maiores foi utilizada uma velocidade linear de aplicação menor que impactou, também, na temperatura do substrato. Nos cilindros as variações térmicas foram menores, minimizadas com a dissipação de calor pelo substrato de maior massa. A temperatura maior registrada no substrato antes da deposição é benéfica para a molhabilidade do material e para a densificação do revestimento.

#### 4.3.6 Aderência do revestimento no substrato

A TABELA 36 mostra o resultado obtido com a medida da espessura da camada do revestimento, a rugosidade do substrato e do ensaio de adesão por tração para as amostras FA20N, FA40N e FA40M para as distâncias de aplicação 150 mm (D1) e 200 mm (D2) e as temperaturas de pré-aquecimento 120°C (A1) e 200°C (A2).

TABELA 36 - VALORES DE ESPESSURA, RUGOSIDADE E RESISTÊNCIA A ADERÊNCIA DOS REVESTIMENTOS

Amostra	Espessura Média		Rugosidade média do substrato				Resistência de aderência	
	( $\mu\text{m}$ )	( $\sigma$ )	Ra	( $\sigma$ )	Ry	( $\sigma$ )	MPa	( $\sigma$ )
FA20ND1A1	187,0	29,3	7,13	0,86	43,73	4,22	14,94	1,42
FA20ND1A2	187,0	18,2	7,23	0,92	42,75	4,35	7,58	0,86
FA20ND2A1	334,0	28,5	7,08	0,78	41,37	3,98	14,25	1,76
FA20ND2A2	167,2	9,5	7,32	0,98	44,23	5,01	14,73	1,87
FA40ND1A1	312,4	34,0	7,17	0,9	41,78	5,21	9,21	0,85
FA40ND1A2	355,0	21,9	7,29	0,78	41,85	3,17	14,73	1,74
FA40ND2A1	353,2	30,6	7,64	0,81	44,83	4,91	14,13	1,59
FA40ND2A2	364,6	19,6	7,20	0,85	42,92	3,05	16,24	1,94
FA40MD1A1	480,3	24,8	7,35	0,75	41,79	2,72	14,50	2,59
FA40MD1A2	592,1	38,0	7,30	0,67	41,21	2,73	16,50	0,42
FA40MD2A1	477,6	24,7	7,02	0,62	40,5	1,76	19,30	1,13
Adesivo							21,1	0,79

FONTE: O autor (2016).

Uma vez que os valores de rugosidade para todas as amostras estão muito próximos, a aderência é avaliada somente em relação à distância de aplicação e a temperatura de pré-aquecimento.

A literatura apresenta valores de aderência de revestimentos com Al, dependendo do processo de aplicação, que variam dentro de uma faixa ampla (4 e 20 MPa) (PAREDES, 1998). A Norma ANSI/AWS C2.18-93 recomenda como padrão aceitável de resistência uma média superior a 13,8 MPa, com todos os valores acima de 10,3 MPa. Deste modo a condição FA20N D1A2 e a FA40ND1A1 não atendem a exigência. Para as condições aprovadas, os valores foram maiores nos revestimentos que romperam por aderência mostrando que os revestimentos possuem além de aderência aceitável uma boa coesão entre as camadas.

Para os revestimentos feitos com partículas nanométricas os revestimentos com 40% de partículas de alumineto de ferro (FA40N) apresentaram resultados superiores à condição FA20N (com exceção da condição FA40ND1A1 que obteve resultado inferior ao recomendado). A condição que obteve o melhor resultado foi com distância de aplicação e pré-aquecimento superiores.

Os revestimentos feitos com partículas de alumineto micrométrica obtiveram todos os resultados acima do mínimo exigido e apresentaram as melhores aderências.



Com base nos resultados verificou-se que os revestimentos com maior quantidade de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ tiveram uma melhor aderência ao substrato. No entanto, não apresentaram variação significativa e conclusiva com relação à distância de projeção das partículas e a temperatura de pré-aquecimento. Fato este que pode apresentar na prática, uma flexibilidade para aplicações mesmo por processos manuais.

Melhores resultados podem ser obtidos com outros valores de rugosidade do substrato. Paredes, Amico e D'Oliveira (2006) recomendam rugosidade com valores de  $R_y$  em torno de 50/60  $\mu\text{m}$  para revestimento de alumínio. Um estudo sobre a rugosidade adequada para revestimentos compósitos de alumínio e alumineto de ferro pode apresentar uma oportunidade de pesquisa.

Dois dos cinco corpos de prova que sofreram rompimento por tração no revestimento para cada uma das condições de processamento estão apresentados nos Quadros, sendo o QUADRO 1 para as amostras com 20% de alumineto de ferro nanométrico, o QUADRO 2 das amostras com 40% de alumineto de ferro nanométrico e o QUADRO 3 com 40% de alumineto de ferro micrométrico.



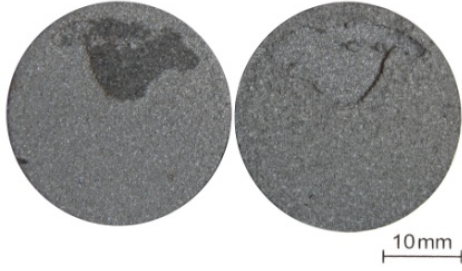



QUADRO 1 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA20N

Continua

Código da Amostra	Resultado do ensaio de Adesão	
FA20ND1A1	 <p data-bbox="580 1756 724 1789">FALHA A/B</p>	 <p data-bbox="1114 1756 1257 1789">FALHA A/B</p>

QUADRO 1 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA20N

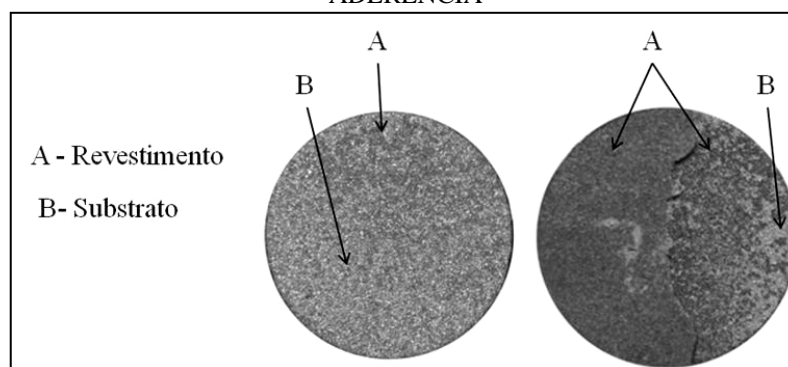
Conclusão

FA20ND1A2	 <p>FALHA C/D</p>	 <p>FALHA A/B</p>
FA20ND2A1	 <p>FALHA C/D</p>	 <p>FALHA A/B</p>
FA20ND2A2	 <p>FALHA A/B</p>	 <p>FALHA A/B</p>

FONTE: O autor (2016).

Para o compósito com 20% de  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  em matriz de Al (FA20N) ocorreu diferentes tipos de falhas nos ensaios de aderência realizados nos revestimentos. Para as condições com menores valores de resistência a falha se deu de forma mista (aderência/coesão) enquanto que para as condições de maiores valores de resistência a falha se deu por aderência. Em todas as condições foi possível verificar resíduos do revestimento no substrato, conforme pode ser visto na FIGURA 105, o que demonstra que partículas encontram-se bem ancoradas no substrato sugerindo que possa ter ocorrido união metalúrgica entre o revestimento e o substrato.

FIGURA 105 - IDENTIFICAÇÃO DO REVESTIMENTO NO CORPO DE PROVA DE ENSAIO DE ADERÊNCIA



FONTE: O autor (2016).

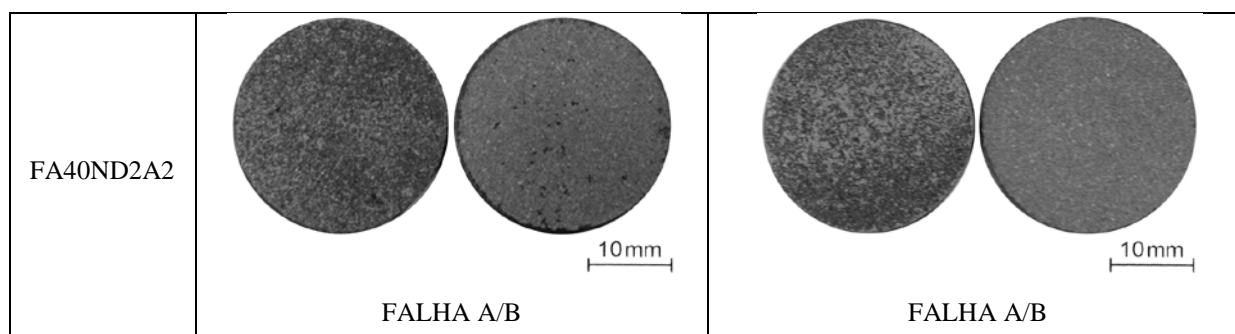
QUADRO 2 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40N

Continua

Código da Amostra	Resultado do ensaio	
FA40ND1A1	<p>FALHA A/B</p>	<p>FALHA A/B</p>
FA40ND1A2	<p>FALHA A/B</p>	<p>FALHA A/B</p>
FA40ND2A1	<p>FALHA A/B</p>	<p>FALHA A/B</p>

QUADRO 2 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40N

Continua

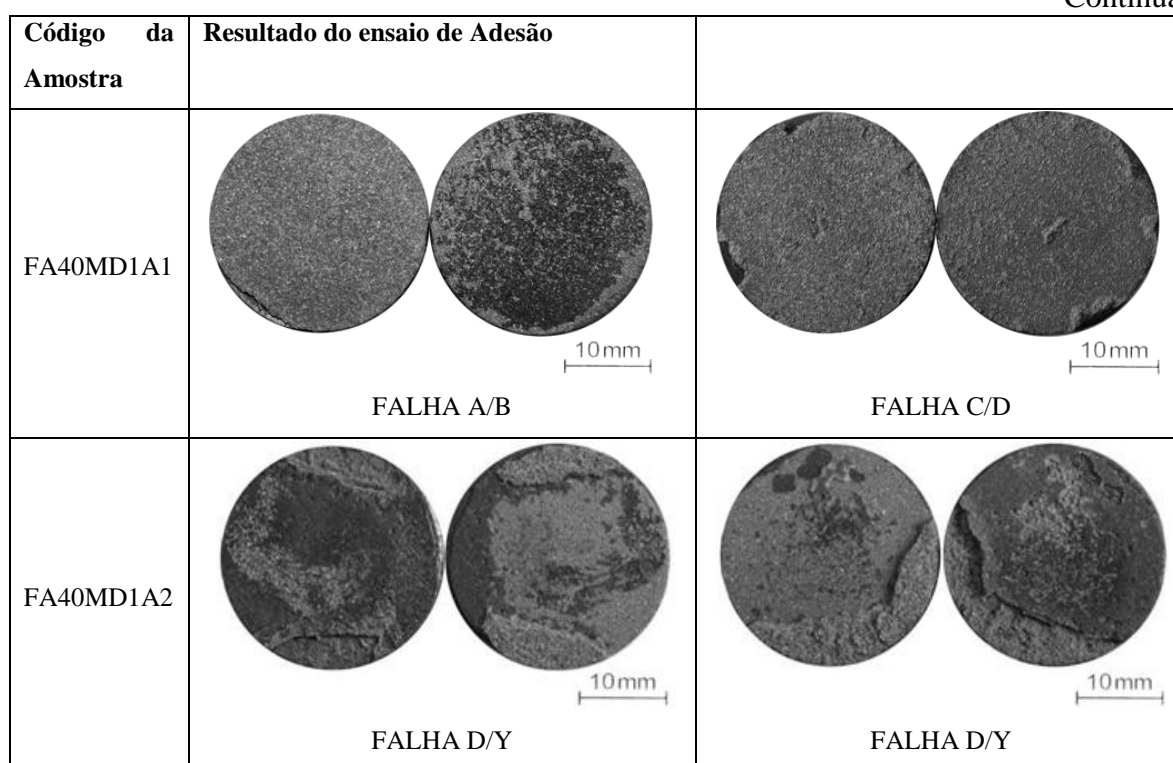


FONTE: O autor (2016).

Para todas as condições com 40% de alumineto de ferro nanométrico o rompimento ocorreu no substrato por aderência.

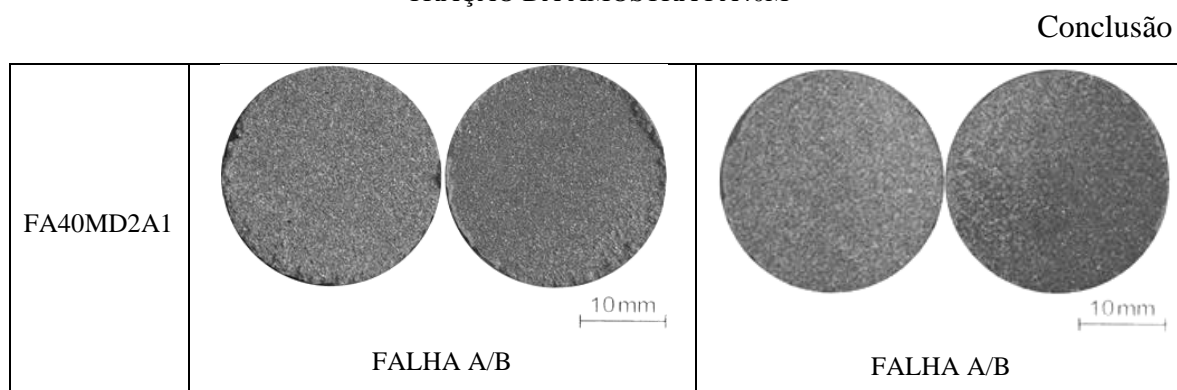
QUADRO 3 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40M

Continua





QUADRO 3 - VISTA SUPERIOR DA REGIÃO DE FRATURA DO ENSAIO DE ADESÃO POR TRAÇÃO DA AMOSTRA FA40M



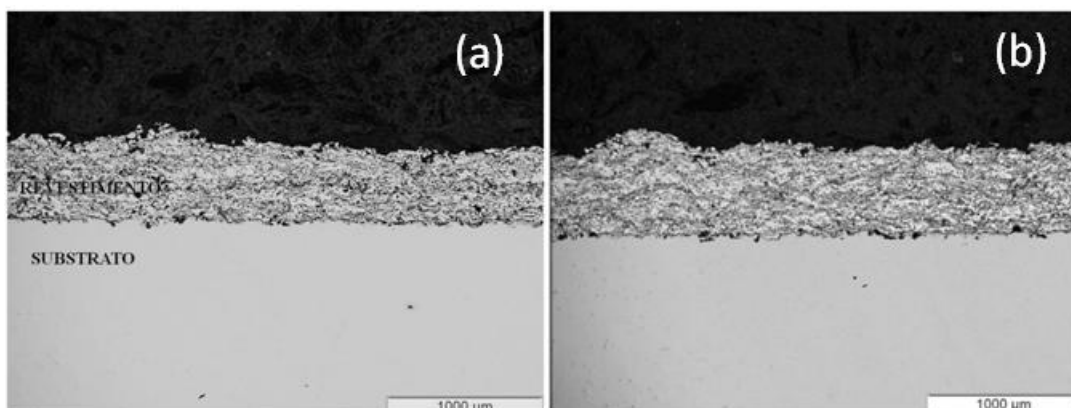
FONTE: O autor (2016).

Nas amostras com 40% de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  micrométrico a condição com o melhor resultado (FA40MD2A1) apresentou falha por aderência.

#### 4.3.7 Características Morfológicas do Revestimento

Revestimentos com espessura entre 180 e 400  $\mu\text{m}$  do compósito  $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$  com partículas nanométricas e com partículas micrométricas do alumineto de ferro foram depositados pelo processo de FSp e a FIGURA 106 mostra a micrografia de uma das amostras de cada condição.

FIGURA 106 - REVESTIMENTO DE  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  ASPERGIDO POR FSp

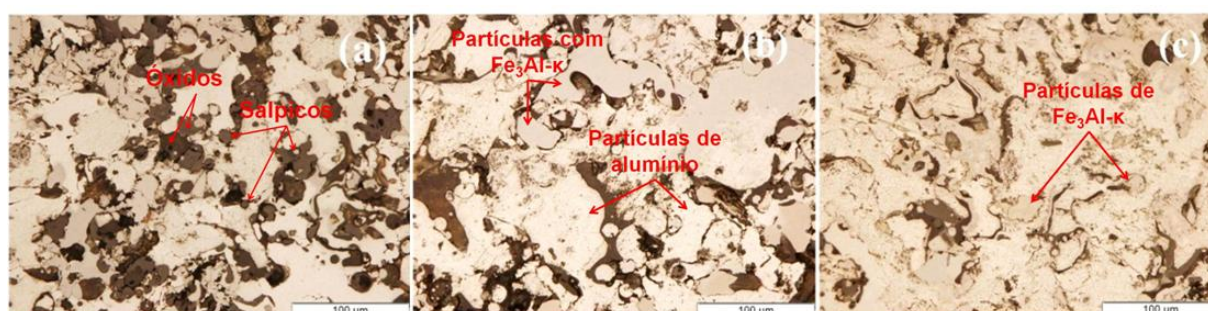


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) Partículas nanométricas  
(b) Partículas micrométricas

Não foi observado por MO, nos revestimentos, poros passantes, "ninhos de poros" ou trincas aparentes em nenhuma das condições de granulometria utilizada para o intermetálico. Micrografias da superfície do revestimento (topo) confirmam a inexistência de trincas para as três condições de aplicação e estão mostradas na FIGURA 107 e mostram os revestimentos das amostras FA20N, FA40N e FA40M, com distâncias de aplicação de 150 mm e preaquecimento de 120°C.

FIGURA 107 - MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO REVESTIMENTO COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ



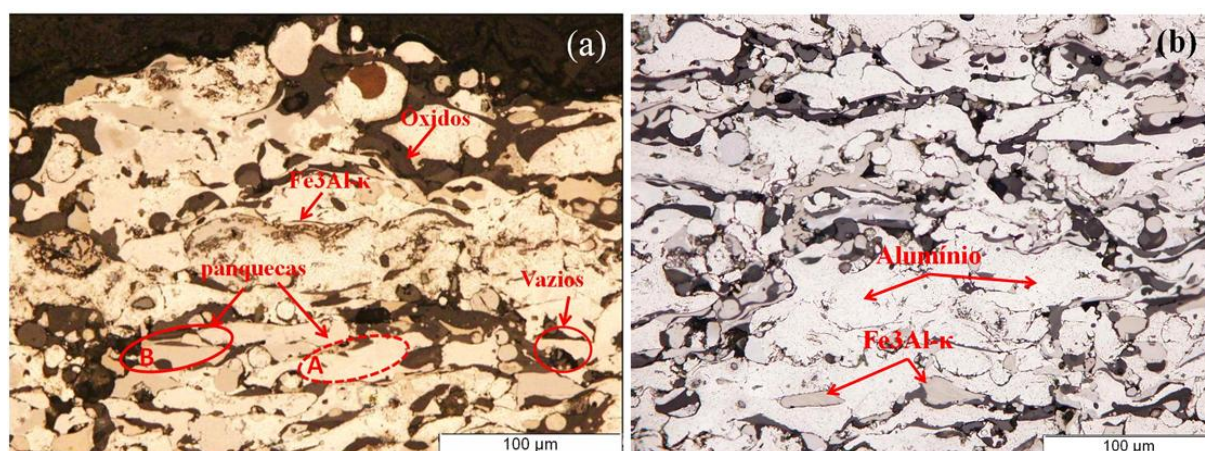
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA20N  
(b) FA40N  
(c) FA40M

O revestimento com 20% de alumineto de ferro nanométrico (a) apresenta maior quantidade de salpicos e óxidos originados do processo de aspersão. Este fato pode ter sido responsável pela menor resistência a aderência destas amostras. De acordo com Paredes (1998), os salpicos e a oxidação das partículas (fases não metálicas) que se espalham no substrato impedem reações epitaxiais e prejudicam, assim, a aderência do alumínio no substrato.

Na amostra com 40% de alumineto de ferro nanométrico (b) verifica-se a presença de uma maior quantidade de lamelas com superfície revestida com o alumineto de ferro. Com 40% de alumineto micrométrico (c) houve menor interação entre os dois tipos de pó e o alumineto aparece em grãos de menor tamanho.

As micrografias das amostras (FIGURA 108), mostram uma estrutura de camada heterogênea com formação típica de revestimento aplicados por FSp.

FIGURA 108 - MORFOLOGIA DA CAMADA DO REVESTIMENTO DO COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

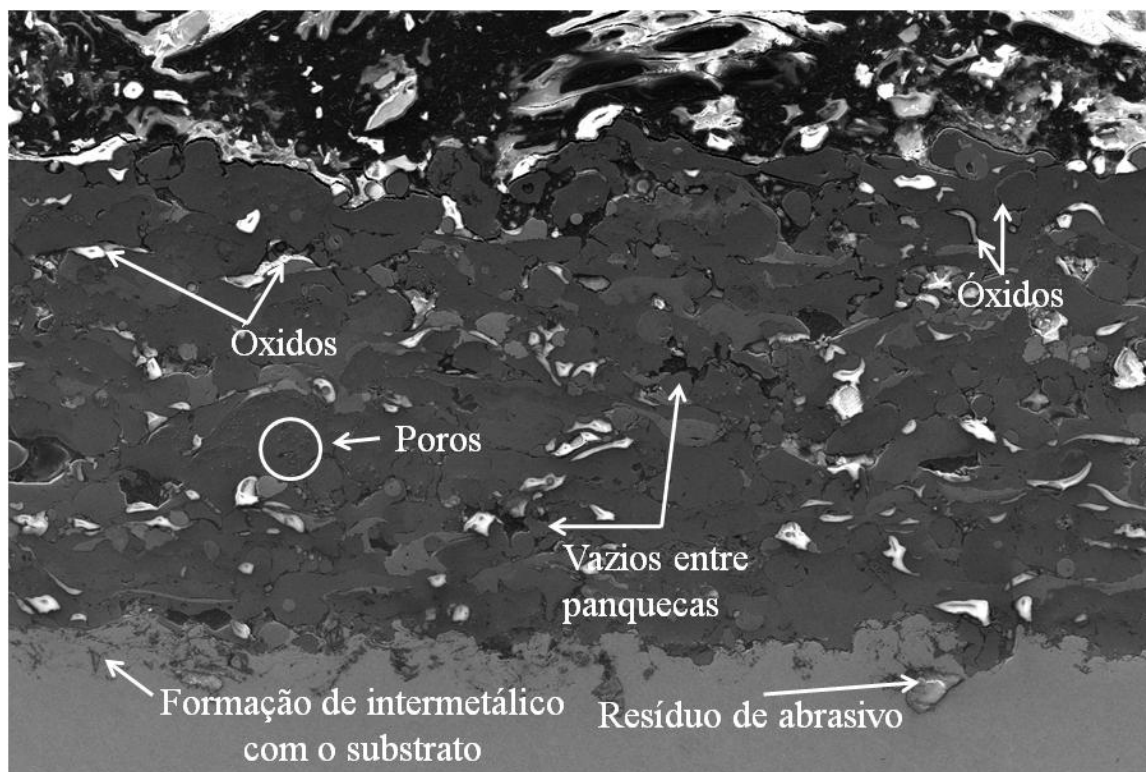
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA40N  
(b) FA40M

A morfologia do revestimento de composto Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ, vista na FIGURA 108, é complexa consistindo de lamelas (*splats* ou "panquecas"), com presença de óxidos, salpicos, poros e vazios entre as "panquecas". Na imagem (a), estas lamelas apresentam diferentes estruturas, constituídas de alumínio (detalhe A) e do intermetálico Fe<sub>3</sub>Al-κ (detalhe B). Apresenta ainda, a formação de diferentes fases do intermetálico e diferentes óxidos, tanto óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quanto óxido do intermetálico (AlFeO<sub>4</sub>). A imagem (b) mostra a estrutura para o revestimento com o intermetálico de tamanho de partícula micrométrica também apresentando em volta da partícula uma fina camada de óxido do intermetálico.

Observações de Microscopia com elétrons retroespalhados em uma seção transversal do revestimento FA20N pode facilitar a visualização da morfologia da camada e está mostrado na FIGURA 109.

FIGURA 109 - MICROSCOPIA POR ELETRONS ESPALHADOS OBTIDO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO COMPÓSITO Al COM 20% DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  APLICADO POR FSP



FONTE: O autor (2016).

Durante a passagem pela chama pode ocorrer fusão parcial e oxidação das partículas. Isto promove a formação de uma estrutura complexa, tanto para a condição nanométrica, quanto para a condição micrométrica do  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$  no compósito com Al. Em seu estudo com aspersão por DGun, Senderowski (2009, 2010, 2014) verificou que as partículas de nanocompósito de Fe-Al podem derreter superficialmente e em seguida oxidar rapidamente devido a altas concentrações de radicais livres, gerando óxidos e novas fases.

Os contrastes apresentam diferenças de composição química. Os óxidos presentes no revestimento FA20N da FIGURA 109 podem estar como óxido de alumínio ou como diferentes óxidos de alumineto de ferro. As variações de tonalidades dos óxidos podem indicar diferentes composições químicas e se apresentam tanto mais claros quanto maior for o peso atômico do elemento presente, quando o MEV é feito por elétrons espalhados. Assim, os óxidos de alumineto de ferro devem estar apresentados na tonalidade mais clara do



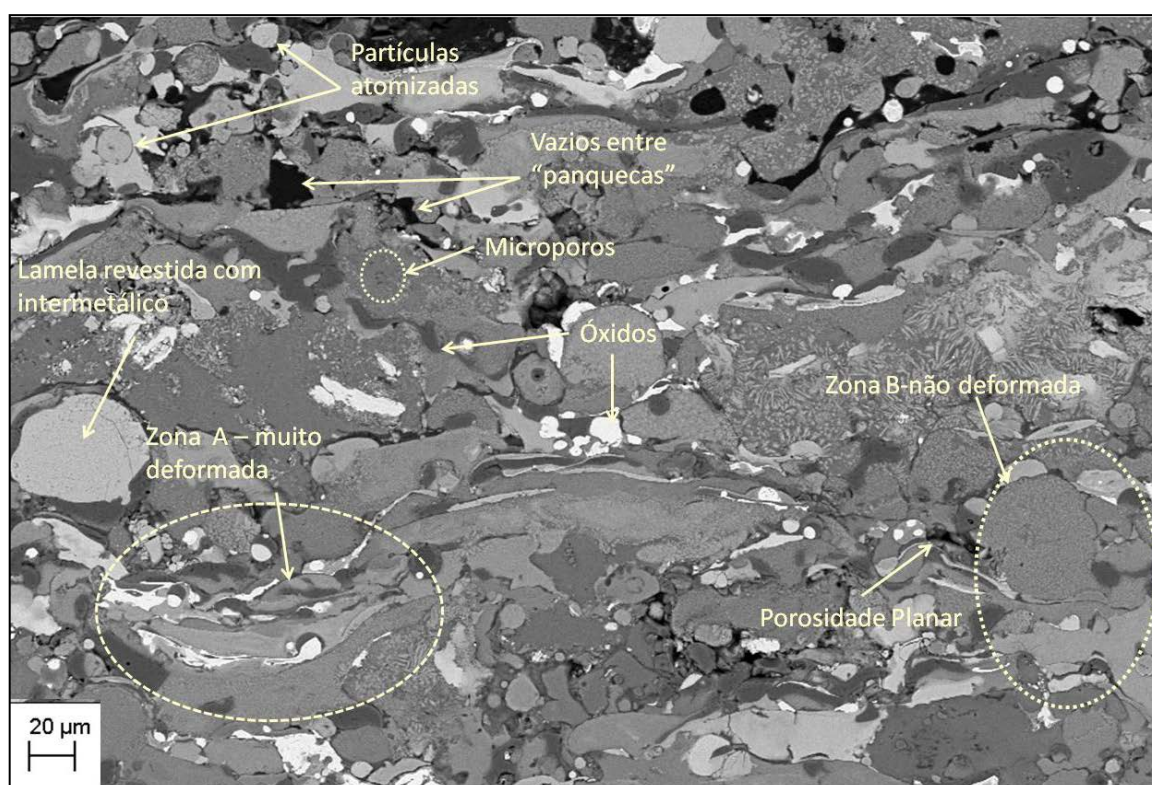
revestimento (como os indicados no lado esquerdo da figura) e os óxidos de alumínio na tonalidade cinza (como os indicados no lado direito).

O revestimento apresenta poros na forma de microporos no interior das panquecas (circulo branco) ou na forma de vazios entre as panquecas (tonalidade mais escura).

A tonalidade cinza mais escura é o Al e a tonalidade cinza médio o  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ .

A FIGURA 110 mostra mais detalhes da morfologia em uma micrografia da seção transversal do revestimento feita por MEV.

FIGURA 110 - MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO COMPÓSITO  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  APLICADO POR FSP COM 40% DE ALUMINETO DE FERRO (FA40N)



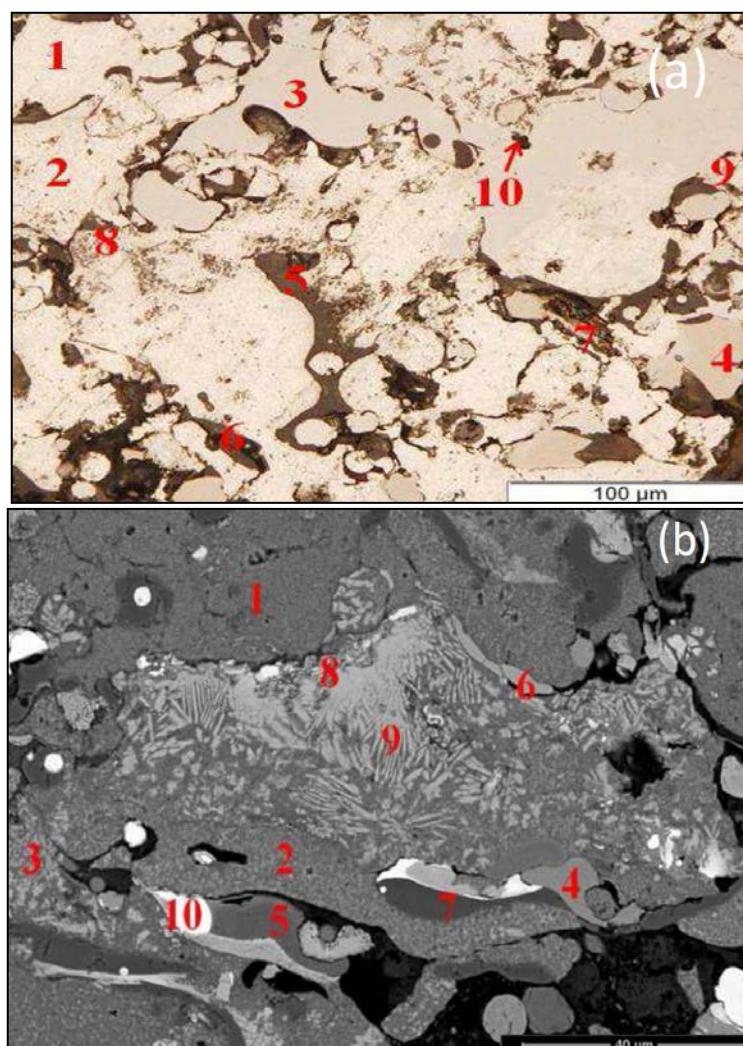
FONTE: O autor (2016).

As lamelas podem ser formadas por partículas parcialmente fundida, não fundida ou ainda atomizadas. Os vazios se apresentam de forma irregular e planar, e em algumas lamelas verifica-se a presença de microporos.

Para identificação das diferentes fases e estruturas formadas no revestimento foi estabelecido uma numeração de acordo com as micrografias por MO e por MEV, que servem

como parâmetro para identificação de cada estrutura formada no revestimento e estão apresentadas na FIGURA 111, em (a) vista pelo MO e em (b) vista pelo MEV e uma legenda com a numeração e as estruturas encontradas está mostrada no QUADRO 4.

FIGURA 111 - MICROESTRUTURA DO COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ ASPERGIDO POR FSP COM IDENTIFICAÇÃO DAS ESTRUTURAS

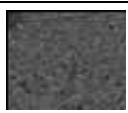
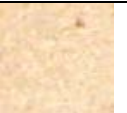

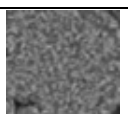

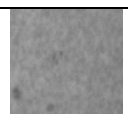
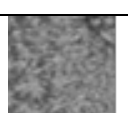


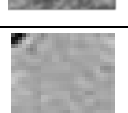


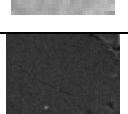
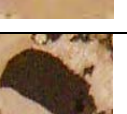

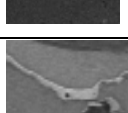


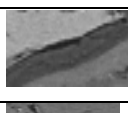





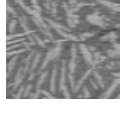







FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) por MO  
(b) por MEV

A nomenclatura dada para cada estrutura foi de acordo com a coloração em tons de cinza que aparece nas micrografias por MEV. Medições de microdureza para cada uma das estruturas foram tomadas, para auxiliar na determinação de cada fase. Para confirmar foram realizadas análise por EDS e por DRX.

QUADRO 4 - LEGENDA COM AS ESTRUTURAS E AS MICRODUREZA DAS ESTRUTURAS ENCONTRADAS

Estrutura	Designação	MEV	MO	MO	Microdureza HV 0,025		
			Colorida	Escala de cinza	FA20N	FA40N	FA40M
1	Cinza médio matriz				69 ± 16	87 ± 6	58 ± 6
2	Cinza médio pintado				113 ± 16	142 ± 24	115 ± 40
3	Cinza claro				242 ± 23	260 ± 49	224 ± 26
4	Cinza mais claro				712 ± 91	662 ± 81	534 ± 135
5	Cinza escuro				1099 ± 74	1190 ± 80	NE
6	Cinza claro alongado				NM	NM	NM
7	Cinza escuro alongado				NM	NM	NM
8	Rajada				141 ± 24	147 ± 24	53 ± 7
9	Colunada				NM	NM	NM
10	Branca				NM	NM	NM

FONTE: O autor.

NOTA: NM = não medida; NE = não encontrada.

A coloração das fases para as microscopias por MEV tornam-se mais claras a medida que a quantidade de alumineto de ferro sobre a matriz de alumínio aumenta. Isto é confirmado

pela análise de microdureza, feita nas estruturas, que eleva com o aumento da quantidade de alumineto de ferro na lamela e com o enriquecimento de alumínio na fase do  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

De acordo com Lison (1998), os valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos variam com a porcentagem de alumínio. Guimaraens, Laukant e Glatzel (2007) apresentam referências para a microdureza Vickers das várias fases de intermetálicos e estão mostrados na TABELA 37.

TABELA 37 - VALORES DE MICRODUREZA VICKERS DE INTERMETÁLICO Fe-Al

FASE	Porcentagem de Al (% em peso)	Microdureza Vickers
$\text{Fe}_3\text{Al}$	13,9	250 a 350
$\text{FeAl}$	32,6	400 a 520
$\text{FeAl}_2$	49,1	1000 a 1050
$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	55,0	1000 a 1100
$\text{FeAl}_3$	59,0	820 a 980
$\text{Fe}_2\text{Al}_7$	63,0	650 a 680
Al	100,0	40 - 50

FONTE: Adaptada de CALIXTO, 2010; GUIMARAENS, LAUKANT E GLATZEL (2007).

Os dados da TABELA 37 mostram um aumento de dureza com o acréscimo de alumínio até valores próximo a 50% em peso de Al e decrescem a partir desse percentual.

Os dados de dureza, encontradas na Estrutura 1 do Quadro 4, de  $58\text{HV} \pm 6$ , para o FA40M, permite definir como sendo uma estrutura fundamentalmente composta por Alumínio. Valores próximos de  $50\text{HV}$  para o revestimento de alumínio, também foram encontrados por Capra (2005). Com este valor constata-se que para adição de aluminetos de ferro na forma micrométrica não houve alteração desta propriedade nas lamelas de alumínio (Estrutura 1). Na condição FA20N, com alumineto de ferro nanométrico, a Estrutura 1 (lamela de alumínio) apresentou um aumento nos valores de dureza ( $69\text{HV}$ ), muito provavelmente pela inclusão de partículas de alumineto de ferro na Estrutura 1. Isto explica, também, os valores de dureza ainda maiores ( $87\text{HV}$ ) na amostra com maior quantidade de alumineto de ferro nanométrico (FA40N).

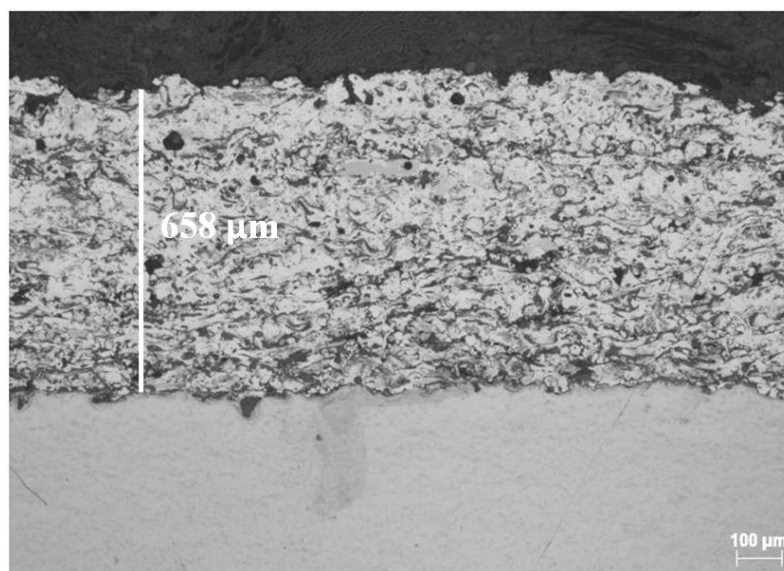


Com o aumento da quantidade de partículas de alumineto de ferro sobre as lamelas de alumínio, ocorre um aumento significativo na dureza, para as 3 condições avaliadas (FA20N, FA40N e FA40M), como pode ser visto na Estrutura 2 e 3 do QUADRO 4. Para a amostra FA40M, a Estrutura 2 foi visualizada somente na região da fronteira das lamelas de alumínio com as partículas de alumineto de ferro. A dureza da Estrutura 3 é mais influenciada pelo intermetálico do que pelo alumínio. O valor de dureza desta fase está próxima a valores mostrados na TABELA 37 e encontrados por Capra (2005) para o intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

Pelos valores encontrados de dureza nas estruturas 4 e 5 pode-se supor que tenha ocorrido enriquecimento de Al no intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}$  durante o processo de aspersão ocasionando o aparecimento de fases  $\text{FeAl}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ou  $\text{Fe}_2\text{Al}_7$ . Isto é possível de ocorrer, uma vez que, Glasbrenner (1998) descrevem como intermetálicos de elevada dureza e fragilidade, o que justifica o aparecimento de trincas e fraturas durante a indentação no ensaio de microdureza.

A FIGURA 112 mostra o revestimento do compósito com 20% de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ nanométrico.

FIGURA 112 - REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA20N

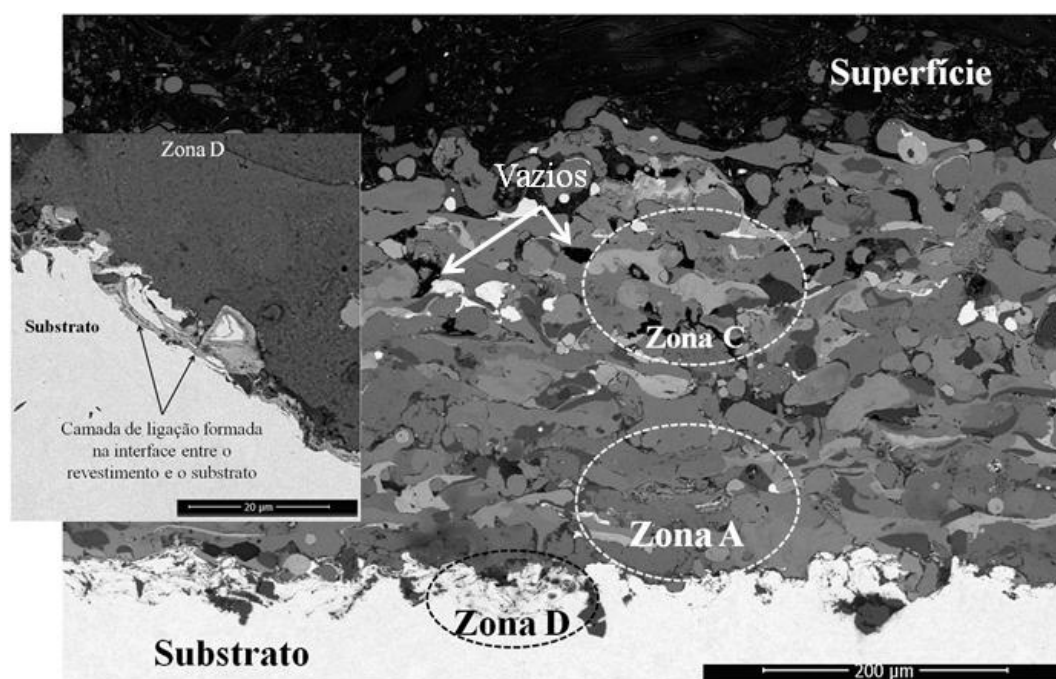


FONTE: O autor (2016).

A micrografia da amostra FA20N mostra um revestimento sem poros passantes, com "panquecas" alongadas e distribuição homogênea das diferentes estruturas ao longo da

camada. Uma micrografia com ampliação apresenta uma melhor visualização do revestimento e está mostrado na FIGURA 113.

FIGURA 113 - REVESTIMENTO DO COMPÓSITO FA20N POR MEV E DETALHE DA INTERFACE ENTRE REVESTIMENTO E SUBSTRATO



FONTE: O autor (2016).

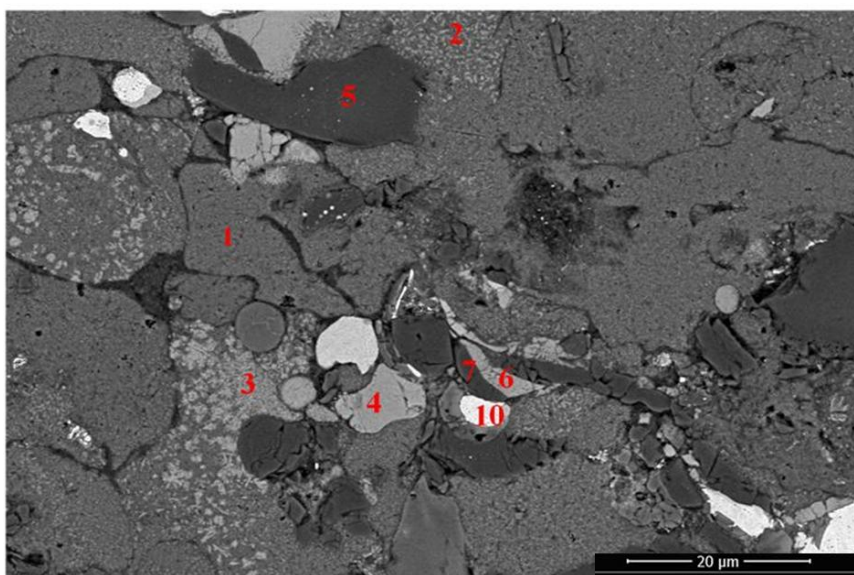
A região mais próxima do substrato (zona A) apresenta as "panquecas" mais deformadas e compactadas. Este efeito é uma consequência do impacto das partículas subsequentes quando apresenta uma boa molhabilidade do material ao substrato. A zona C, região mais próxima da superfície, menos compactada, apresenta uma maior quantidade de vazios entre as "panquecas". A zona D mostra a interface com o substrato, e pode ser vista com ampliação no detalhe da FIGURA 113.

Na camada de ligação formada no contato da lamela de alumínio com o substrato de aço pode ter ocorrido a formação de intermetálico FeAl pela difusão do alumínio no aço. A formação de alumineto de ferro em revestimento de alumínio depositados por FSp também foi citado por Capra (2005) que verificou a formação de aluminetos de ferro ricos em alumínio. Intermetálicos ricos em alumínio, de acordo com Kobayashi e Yakou (2002) possuem energia de ativação mais baixa do que os intermetálicos ricos em ferro. Análises pontuais feitas por

EDS nesta região confirmam a formação de intermetálico com 53% em massa de alumínio. Esta concentração de alumínio no intermetálico está próxima do  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (TABELA 37).

Os detalhes morfológicos das diferentes estruturas formadas nos revestimentos FA20N foram verificados por MEV e estão mostrados na FIGURA 114.

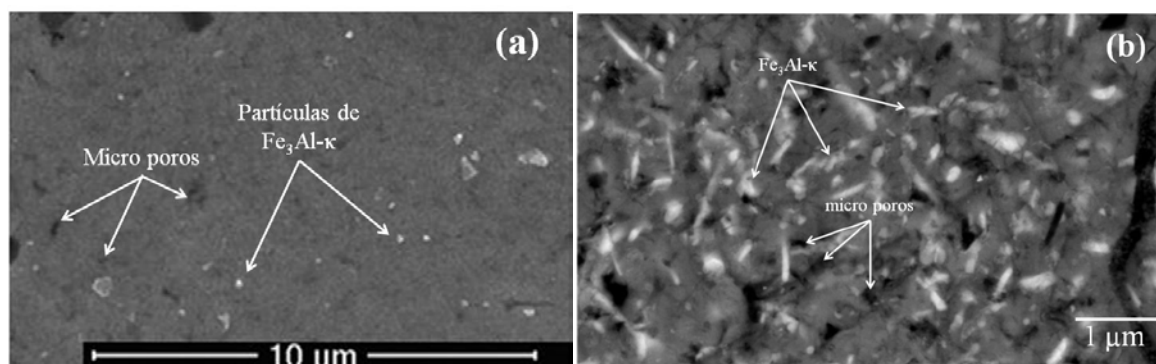
FIGURA 114 - DETALHE DO REVESTIMENTO POR MEV DO COMPÓSITO FA20N



FONTE: O autor (2016).

A quantidade de 20% de alumineto nanométrico não é suficiente para recobrir todas as partículas de alumínio. Desta forma, algumas partículas basicamente de Al (Estrutura1) são depositadas, outras com o Al parcialmente recoberto com o alumineto de ferro (Estruturas 2 e 3) e ainda outras ficam totalmente recobertas com o alumineto (Estrutura 4). A Estrutura 5, pela dureza encontrada (QUADRO 4) indica ser uma partícula de alumínio superficialmente oxidada. A Estrutura 10 pode ser atribuído a resíduos de ferro do moinho devido ao processo de moagem.

A FIGURA 115 mostra a Estrutura 1 em (a) e a Estrutura 2 em (b) do revestimento compósito.

FIGURA 115- MORFOLOGIA DAS ESTRUTURAS DO REVESTIMENTO DO COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

FONTE: O autor (2016).

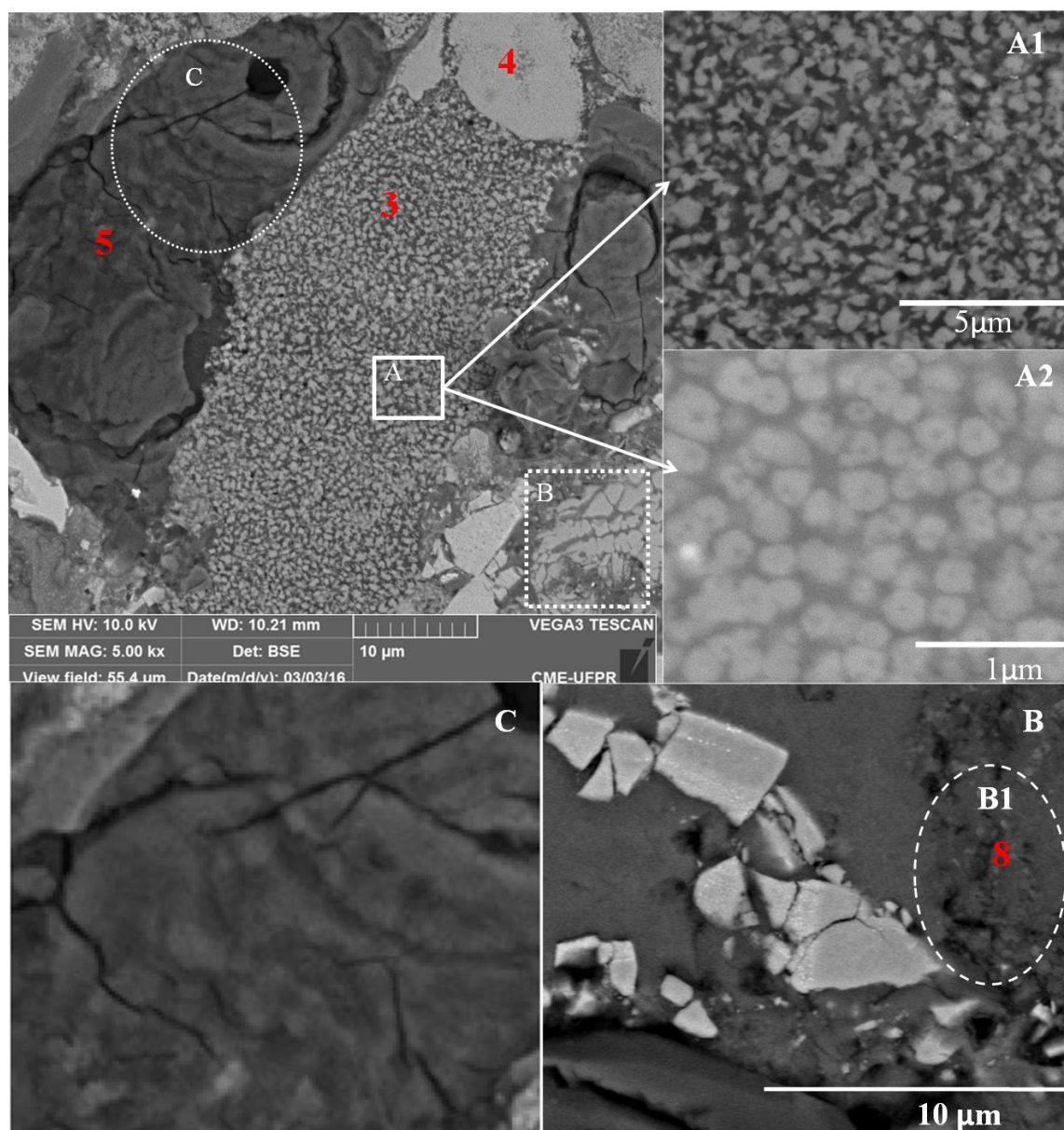
LEGENDA: (a) ESTRUTURA 1  
(b) ESTRUTURA 2

As lamelas da Estrutura 1, vista na imagem (a) da FIGURA 115, apresentam microporos, o que facilita a impregnação dos aluminetos durante o processo de MR. Esta estrutura apresentou Dureza Vickers entre 50 e 90 HV, um pouco superior a do alumínio puro, que, de acordo com Guimaraens, Laukant e Glatzel (2007), possui dureza próxima a 40HV. À medida que as partículas de alumineto vão sendo incorporadas no alumínio, as lamelas ficam mais claras, quando vista no MEV, e ocorre um acréscimo na sua dureza conforme foi apresentado no QUADRO 4.

Na Estrutura 2, mostrada na imagem (b) da FIGURA 115, já pode ser visualizado os aglomerados de alumineto de ferro o que possivelmente seja responsável pelo aumento de dureza para valores entre 100 e 130 HV.

A FIGURA 116 mostra detalhe da morfologia das Estruturas 2, 3, 4 e 5.

FIGURA 116 - DETALHE DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DO REVESTIMENTO COMPÓSITO DE Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ



FONTE: O autor (2016).

Na estrutura com uma quantidade maior de alumineto (Estrutura 3) a dureza sobe para valores entre 200-300 HV. O detalhe A, mostra uma estrutura com grande quantidade de alumineto de ferro e pode ser visto com ampliação nos quadros ao lado (A1 e A2). Estes valores de dureza parecem estar dentro do esperado, considerando que o alumineto Fe<sub>3</sub>Al-κ possui dureza de 301HV (TABELA 37). No entanto, para as partículas totalmente recobertas

com o alumineto (Estrutura 4), a dureza variou entre 600 e 800 HV, indicando a formação de uma nova fase. Nestas partículas, o alumineto parece formar uma região contínua ("capa"), compacta e frágil, conforme pode ser visualizado no detalhe (B). Esta dureza apresentada pode estar relacionada com intermetálicos com a faixa de porcentagem de alumínio acima de 55%, mostrado na TABELA 37. A esta faixa de porcentagem de alumínio estariam relacionados os intermetálicos  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{FeAl}_3$  que, segundo Benamati et al. (1996), seriam extremamente frágeis.

A Estrutura 8 (circulo B1, do detalhe B, da FIGURA 116) parece ser uma região com pequenas formações da Estrutura 5 e apresenta dureza próxima a 140 HV.

Uma estrutura compacta, frágil, com presença de trincas e com elevada dureza (acima de 1000HV), em coloração mais escura (Estrutura 5), também está presente no revestimento. No circulo C e também no detalhe C, da FIGURA 116, é possível visualizar esta estrutura.

Em função da energia térmica fornecida pela chama, da baixa velocidade das partículas no processo de FSp e da alta energia de interface das partículas nanométricas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ , interações entre essas partículas e as de alumínio podem ocorrer dando origem a morfologias distintas observadas no revestimento depositado.

As diferentes morfologias encontradas na FIGURA 116, evidenciadas pelas microdurezas, análises por EDS e DRX, permitem supor que as interações ocorridas obedeçam aos mecanismos de:

- Formação de novos intermetálicos ricos em Al controlados por difusão no estado sólido;
- Termocoalescimento de partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  nanométricas aglomeradas;
- Fusão localizada com solidificação rápida de forma colunar devido a direção preferencial de extração de calor.

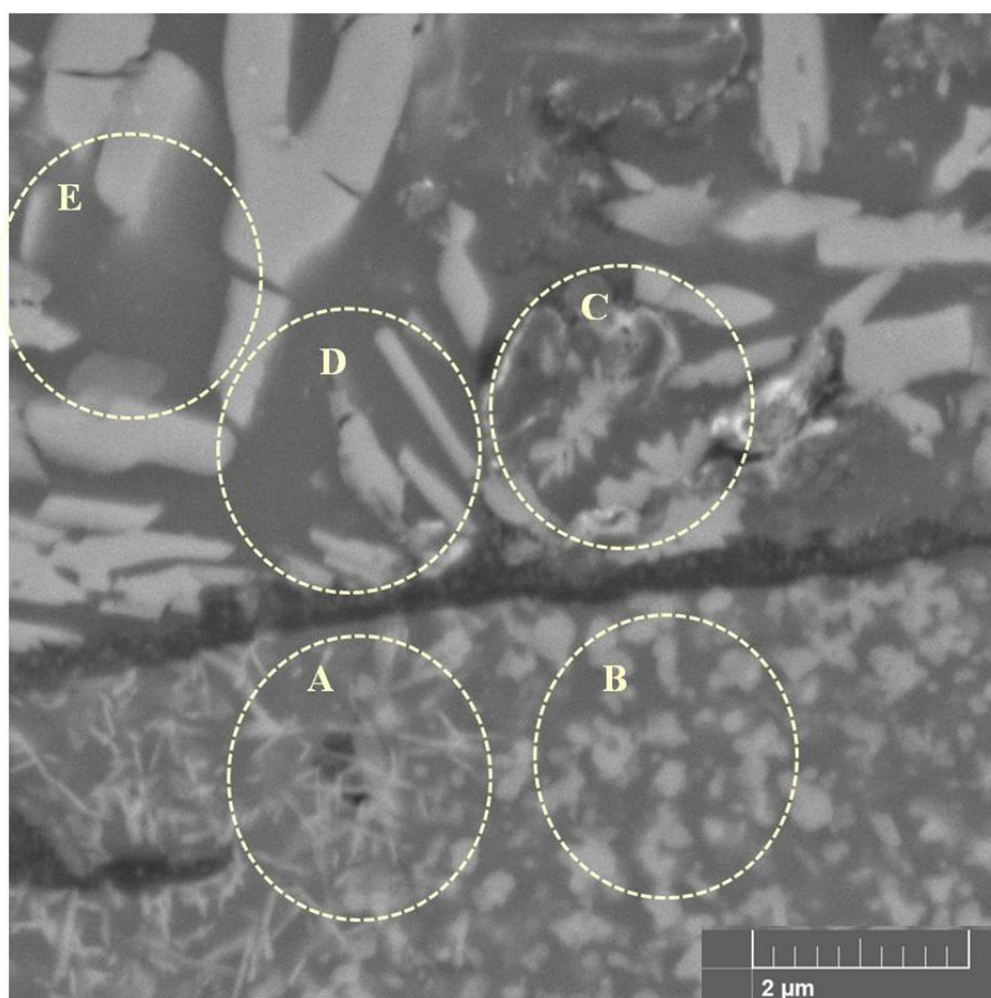
Pela medida da temperatura feita para a aplicação do revestimento compósito, a distância de 150 mm da saída da partícula, mostrada FIGURA 101, verificou-se que as partículas atingem temperatura superior a 2000°C. No processo de FSp a velocidade das partículas, é baixa o suficiente para que ao passarem pela chama, sofram o efeito da temperatura, principalmente as de tamanho nanométrico que são mais reativas. O compósito é formado basicamente por Fe e Al, que são materiais que se difundem um no outro com grande



facilidade a temperaturas inferiores a 2000°C (Diagrama de Fase da FIGURA 2). Neste sentido, é de se esperar que, com as condições adequadas, energia suficiente e quantidade de alumínio em abundância, outras fases de intermetálicos mais ricos em alumínio possam se desenvolver. A formação de múltiplas fases intermetálicas é citada por Suresh (2008) que sugere uma reação controlada por difusão. Quando as partículas de pó ganham energia térmica suficiente durante o voo, eles iniciam a difusão em função da temperatura da chama e do tamanho de partícula (SURESH, 2008).

As micrografias da FIGURA 117 demonstram o mecanismo proposto pelas interações.

FIGURA 117 - MECANISMO DE CRESCIMENTO DA COBERTURA ("CAPA") DE ALUMINETO SOBRE AS PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO

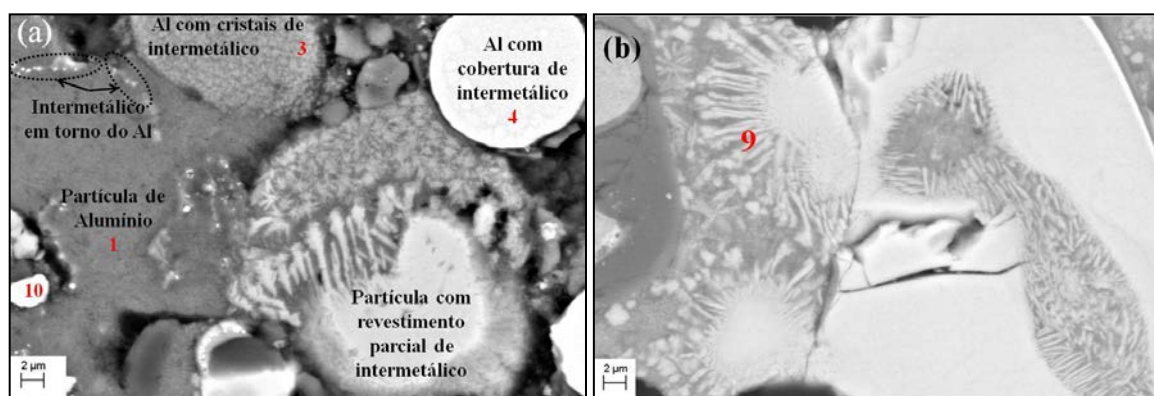


FONTE: O autor (2016).

Partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  em contato entre si e com energia suficiente, crescem por coalescimento em forma de agulha (A) até formar cristais maiores (B). Ao encontrarem outro cristal unem-se formando pequenas colunas (C). Continuando o processo, as colunas podem crescer formando uma cobertura contínua mais dura e mais frágil do que a partícula inicial do compósito (D e E) que envolvem as partículas de alumínio.

A FIGURA 118 mostra a morfologia das diferentes estruturas (Estrutura 1, Estrutura 3, Estrutura 4 e Estrutura 10) formadas na deposição do composto  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  e da formação da cobertura de alumineto de ferro sobre a partícula de alumínio.

FIGURA 118 - MORFOLOGIA DA ESTRUTURA DE FORMAÇÃO DA COBERTURA DE ALUMINETO DE FERRO SOBRE A PARTÍCULA DE ALUMÍNIO



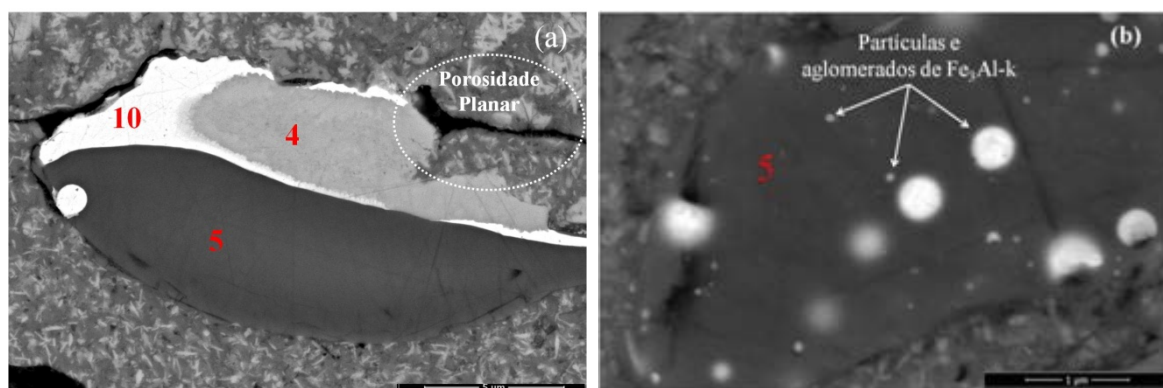
FONTE: O autor (2016).

A FIGURA 118 mostra em (a), as diferentes estruturas formadas na deposição do composto  $\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ , já comentadas, e a cobertura de alumineto de ferro na partícula de Al, que pode ser melhor visualizada no detalhe (b). Esta cobertura, também, pode ter sido formada pela fusão e resfriamento das partículas nanométricas na superfície do alumínio durante a passagem pela chama. A forma colunar (Estrutura 9) de intermetálico sobre a partícula de alumínio revestida com alumineto pressupõe um rápido resfriamento da partícula devido ao contato com o gás de transporte e o ar atmosférico durante o voo da partícula.

A microestrutura das fases mais duras estão mostradas na FIGURA 119.



FIGURA 119 - MICROESTRUTURA DA FASE MAIS DURA DO COMPÓSITO



FONTE: O autor (2016).

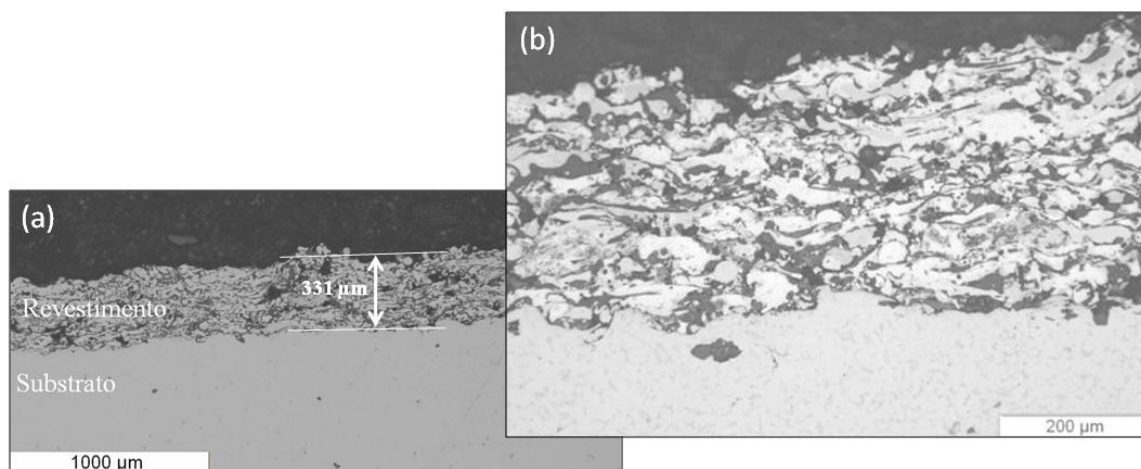
Por fim, foi possível verificar, na FIGURA 119, que as partículas nanométricas que ficaram soltas após a MR (não tiveram adesão mecânica, ou tiveram uma fraca adesão) não sofreram alteração quando ficaram sobre a superfície da Estrutura 5. A cor branca intensa, mostrada na micrografia por MEV (a) da Estrutura 10, indica alta concentração do elemento de maior massa molecular, como por exemplo, o ferro, o que pode indicar a existência de contaminações de partículas de aço provenientes das esferas de moagem. Na imagem (b) é possível ver em pontos brancos, partículas e pequenos aglomerados de partículas nanométricas do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ .

A heterogeneidade das estruturas apresentadas pode ser atribuída a distribuição de temperatura e velocidade das partículas. A identificação de quais dos mecanismos ocorrem em determinado local é uma função da disponibilidade de energia na partícula.

Pela maior quantidade de intermetálicos presentes e pelo tamanho das partículas, as interações ocorrem de forma mais intensa no revestimento FA40N.

A FIGURA 120 mostra o revestimento composto com 40% de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  nanométrico.

FIGURA 120 - ESPESSURA DO REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA40N

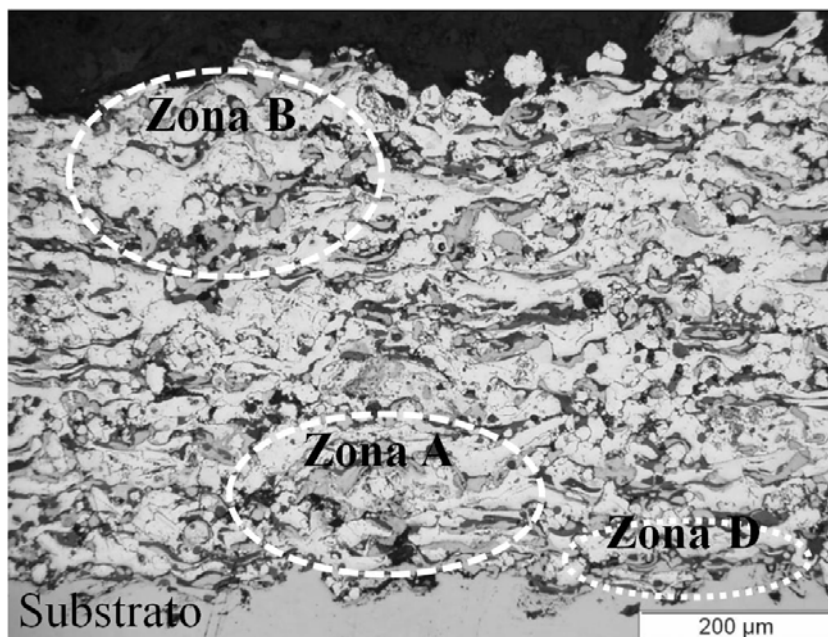


FONTE: O autor (2016)

A micrografia da amostra FA40N mostrada na imagem (a) da FIGURA 120, e em (b) com ampliação, assim como na amostra FA20N, também não apresenta poros passantes para a espessura acima de 300 µm.

A micrografia do revestimento compósito FA40N, está mostrada na FIGURA 121.

FIGURA 121 - MICROGRAFIA DO REVESTIMENTO FA40N

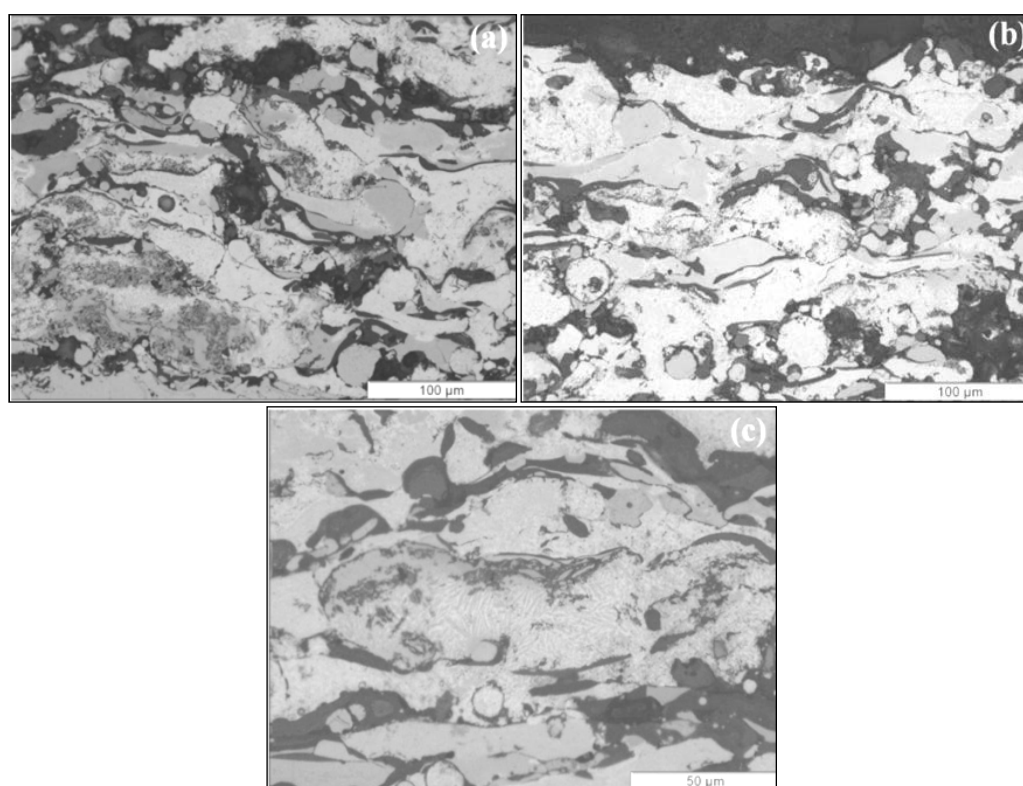


FONTE: O autor (2016).

A micrografia da FIGURA 121 apresenta nos círculos a região próxima ao substrato (Zona A), a região próxima a superfície (Zona B) e a região na interface com o substrato (Zona D). Apesar das lamelas estarem mais achatadas na região mais próxima ao substrato não apresentam uma variação tão significativa quanto na amostra FA20N.

A FIGURA 122 mostra a micrografia por microscopia ótica do revestimento da amostra FA40N.

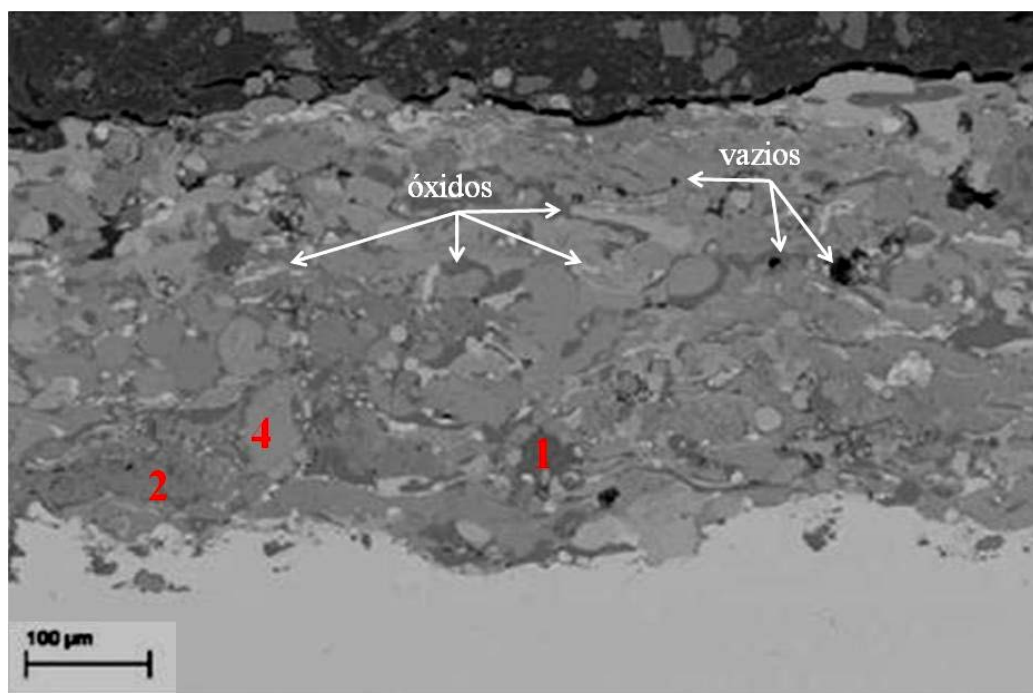
FIGURA 122 - MICROGRAFIAS POR MO DO REVESTIMENTO DA AMOSTRA FA40N



FONTE: O autor (2016).

Pela análise das micrografias, próxima ao substrato (a), próxima a superfície (b) e com ampliação (c) da FIGURA 122, pode-se verificar que a camada apresenta, na sua maior proporção, lamelas parcial ou inteiramente revestidas com o intermetálico (contraste claro). Uma micrografia do mesmo revestimento feito por MEV está mostrada na FIGURA 123.

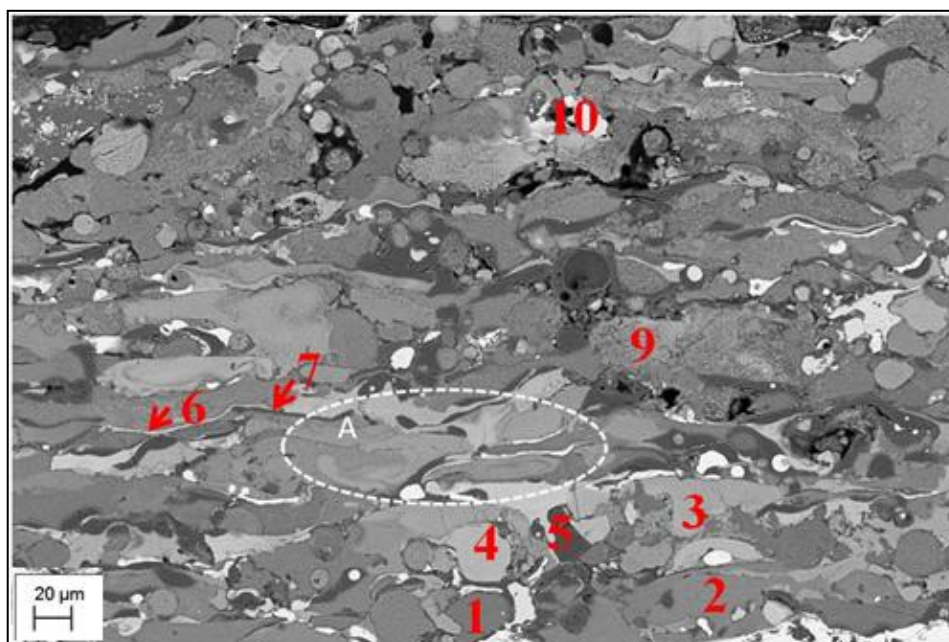
FIGURA 123 - MICROESTRUTURA POR MEV DO REVESTIMENTO FA40N



FONTE: O autor (2016).

Pela análise da FIGURA 123 pode-se verificar pouca quantidade da Estrutura 1, predominando as outras Estruturas (2 e 4) nesta condição. Isto possibilita dizer, que a quantidade de 40% de intermetálico seja suficiente para promover um revestimento com características mais próximas às do intermetálico do que do alumínio. As estruturas e a morfologia está melhor representada na FIGURA 124.

FIGURA 124 - MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO FA40N

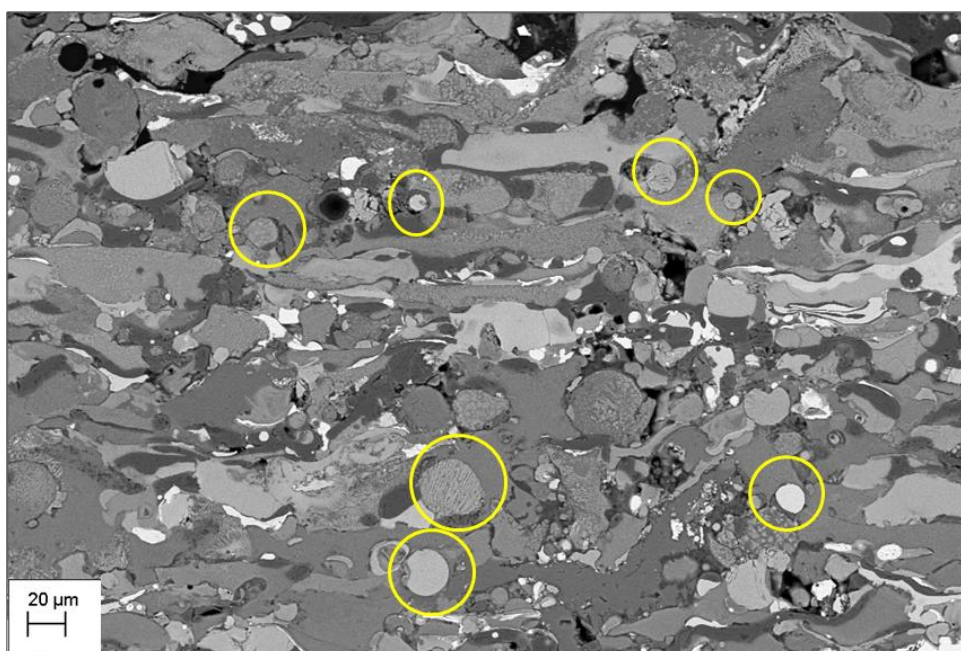


FONTE: O autor (2016).

Apesar do revestimento com 40% de alumínio nanométrico (FA40N) apresentar as mesmas estruturas descritas na amostra com 20% (FA20N), fato este confirmado pelas durezas das fases, que tiveram pouca alteração com relação às mesmas estruturas da amostra FA20N, a predominância se dá para as Estruturas 3, 4 e 9. Apresenta uma menor quantidade da Estrutura 5, quando comparada com a amostra FA20N. Além disso, a Estrutura 5 nesta condição, se apresenta de forma mais alongada enquanto que no revestimento FA20N ele aparece mais alargado e irregular. Outro fator que parece ter alterado com a quantidade de alumínio de ferro são as zonas fundidas (círculo A). Aparentemente a temperatura teve uma influência mais importante na formação do revestimento, gerando uma camada mais compacta, com linhas de interface mais tênues. Outro fator que mostra que este compósito sofreu maior influência da temperatura é a quantidade de partículas atomizadas que aparecem no revestimento, conforme pode ser visto na FIGURA 125.



FIGURA 125 - PARTÍCULAS ATOMIZADAS DURANTE A DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO FA40N APLICADO POR FSp

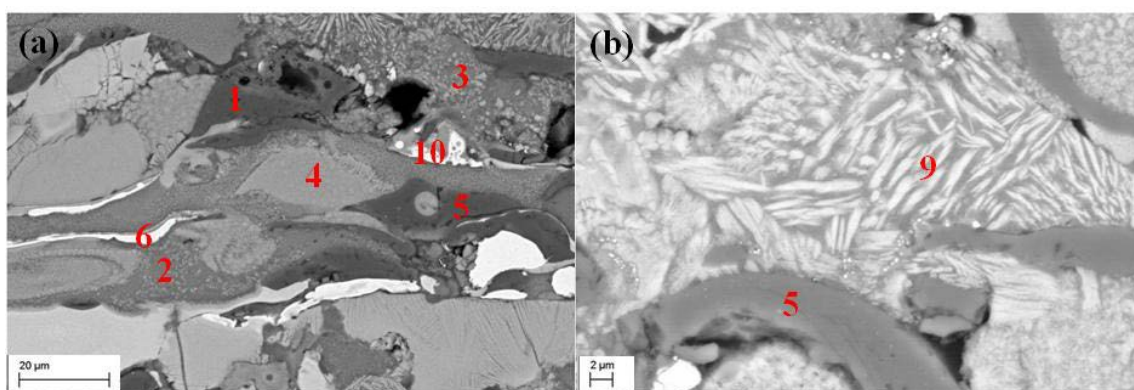


FONTE: O autor (2016).

Os círculos, da FIGURA 125, destacam as partículas que adquiriram um formato esférico, devido à atomização que ocorreu durante a deposição.

A FIGURA 126 mostra os detalhes morfológicos das estruturas deste revestimento FA40N.

FIGURA 126 - MICROGRAFIA POR MEV DAS ESTRUTURAS LAMELARES NO REVESTIMENTO FA40N



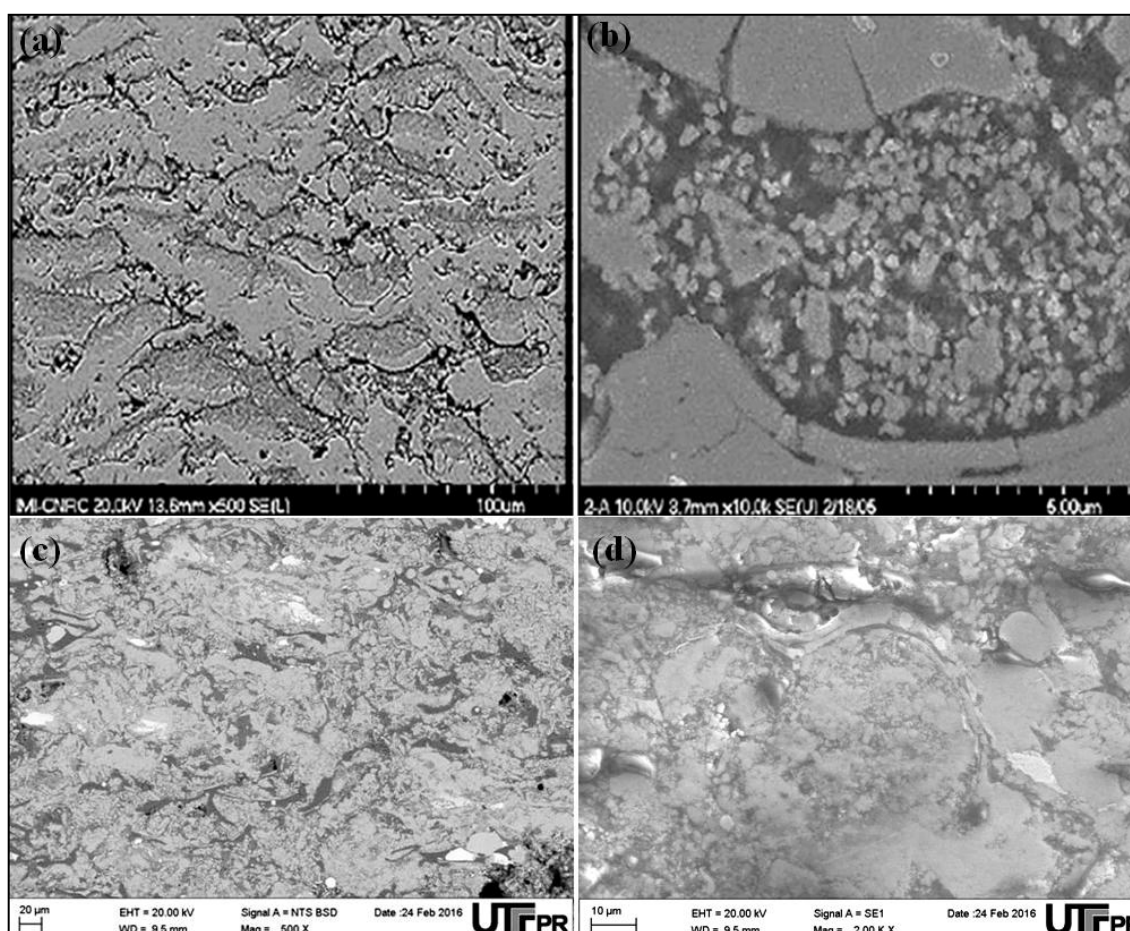
FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) Revestimento FA40N  
(b) 500 x e (b) 6 kX

No revestimento FA40N mostrado na imagem (a) da FIGURA 126 aparecem as mesmas estruturas (Estrutura 1, 2, 3) do revestimento FA20N, porém, apresentando maior quantidade da fase clara, rica em alumineto de ferro (Estrutura 4) que envolve as partículas de alumínio. Na ampliação em (b) pode ser visto o mesmo crescimento colunar (Estrutura 9) visto anteriormente no revestimento FA20N e o óxido de alumínio (Estrutura 5) e óxido de alumineto de ferro (Estrutura 6).

A morfologia do revestimento apresentado caracteriza um revestimento compósito bimodal e possui uma estrutura muito similar ao verificado por Lima e Marble (2007) no revestimento compósito com estrutura bimodal de WC-Co aplicados por HVOF, conforme pode ser visto na FIGURA 127 que compara os dois revestimentos.

FIGURA 127 - COMPARATIVO ENTRE A MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO COMPÓSITO OBTIDO POR LIMA E MARBLE (2007) E O REVESTIMENTO COMPÓSITO Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ

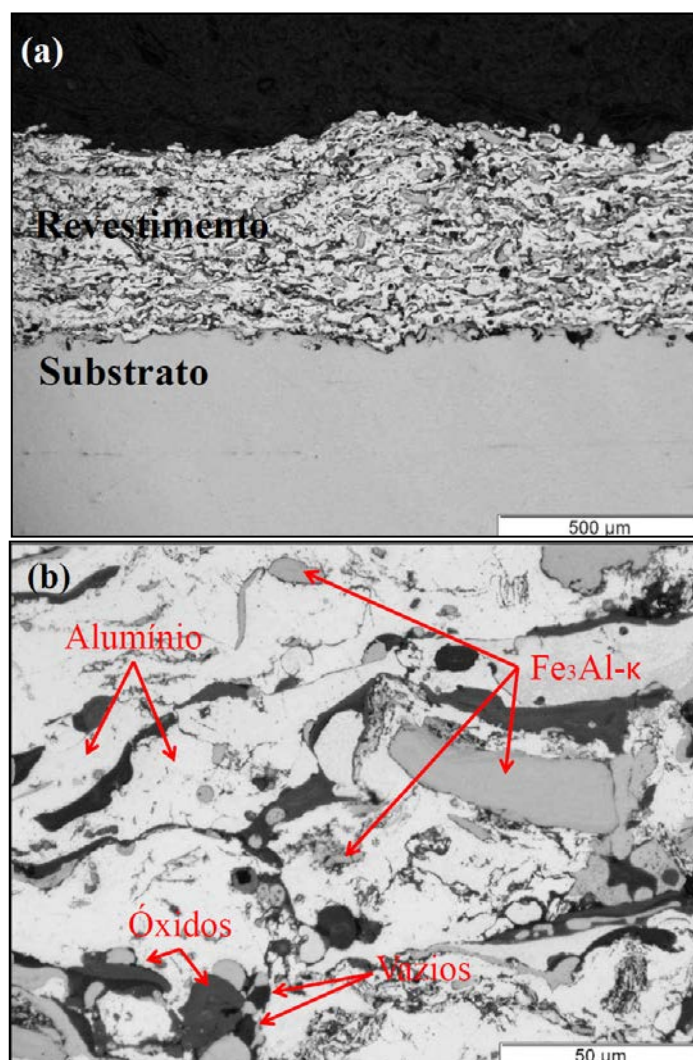


FONTE: (a) e (b) LIMA E MARBLE (2007) (c) e (d) O autor (2016).

Nas imagens da FIGURA 127 pode ser verificado a similiaridade da morfologia do revestimento compósito bimodal de WC-Co aplicados por HVOF (a) com maior ampliação em (b) e Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ aplicado por FSp (c) com maior ampliação em (d).

Além dos compósitos de Al com partículas nanométricas de Fe<sub>3</sub>Al-κ, também foi depositado um compósito com 40% de partículas micrométricas de Fe<sub>3</sub>Al-κ. A aspersão foi feita nas mesmas condições de processamento dos compósitos com partículas nanométricas e a morfologia deste revestimento (FA40M) está mostrada na FIGURA 128.

FIGURA 128 - MICROGRAFIAS POR MO DO REVESTIMENTO FA40M



FONTE: O autor.

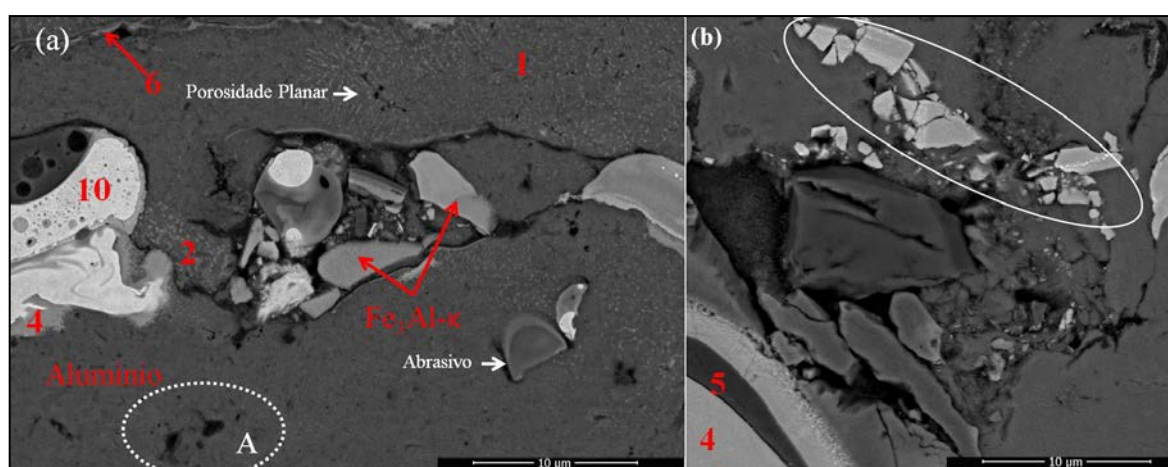
LEGENDA: (a) 100 x;  
(b) 200 x; 2 kX.



Pelas micrografias da imagem (a) verifica-se que o revestimento não apresenta poros interligados e passantes. A imagem com ampliação (c) mostra na tonalidade mais clara as lamelas de alumínio, em cinza as lamelas de intermetálicos e na tonalidade cinza mais escura os óxidos. Em preto aparecem os vazios entre "panquecas".

As partículas de intermetálicos que fraturaram durante a moagem formaram regiões com a Estrutura 2. A FIGURA 129 apresenta a micrografia por MEV deste revestimento (FA40M).

FIGURA 129 - MICROGRAFIA POR MEV DA AMOSTRA FA40M



FONTE: O autor (2016).

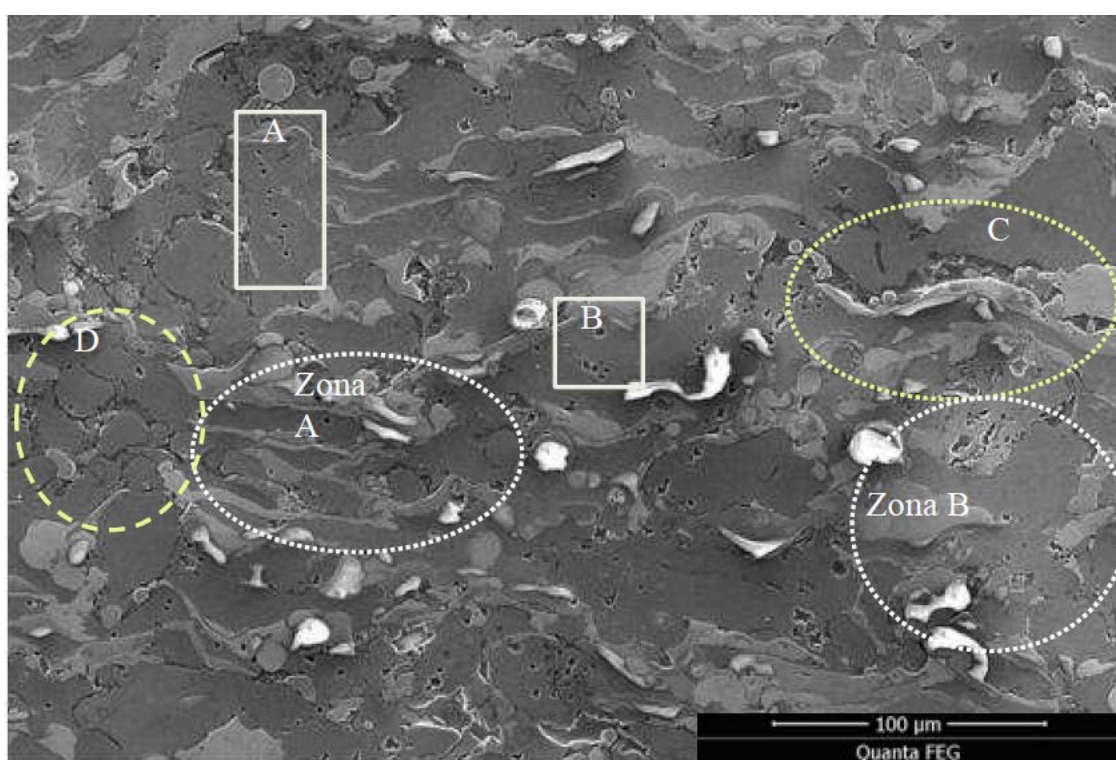
LEGENDA: (a) Morfologia da amostra  
(b) alumineto fraturado.

Com  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  na condição de partículas micrométrica, as interações entre as partículas diminuem consideravelmente e verifica-se que a Estrutura 1 é dominante na morfologia da FIGURA 129, imagem (a). Algumas regiões apresentam a Estrutura 2 possivelmente devido as partículas muito finas, resultantes da moagem, que interagiram com as partículas circundantes. Apresenta também um filme fino circundando a partícula de alumínio o óxido de alumínio (Estrutura 6). No círculo A poros nas panquecas. Pela característica "esponjosa", a Estrutura 10, se apresenta de modo muito semelhante ao óxido de ferro, provavelmente, provenientes da oxidação de partículas de aço na moagem ou do arrastamento de partículas do substrato no processo de lixamento que incrustaram no revestimento. A presença de óxido de ferro (Estrutura 10) não foi detectada pela análise de DRX, possivelmente, devido a baixa

concentração. As partículas do intermetálico, mais frágeis podem sofrer fratura no impacto com o substrato, como pode ser vista no destaque da imagem (b). Neste revestimento também, apresenta a Estrutura 5, como pode ser vista na imagem (b).

A microestrutura do revestimento FA40M apresenta uma quantidade maior de microporosidade conforme pode ser visto no retângulo A e B da micrografia por MEV apresentada na FIGURA 130.

FIGURA 130 - MICROGRAFIA POR MEV DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO APLICADO POR FSp DO REVESTIMENTO FA40M



FONTE: O autor (2016).

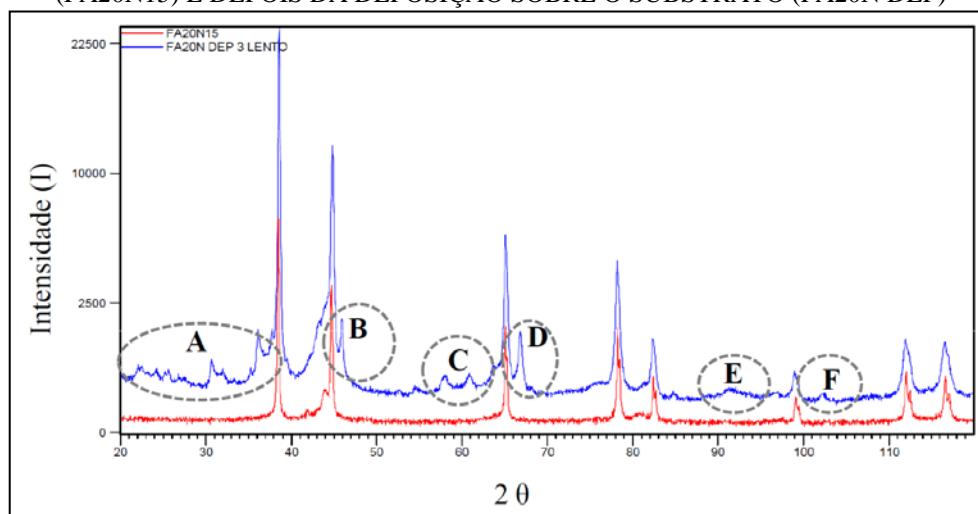
Apresenta lamelas menos deformadas (Zona B, C e D). As partículas micrométricas de  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  parecem terem sofrido deformações maiores que as partículas de alumínio. Este revestimento também apresenta regiões mais deformadas (Zona A). Estes fatos não afetaram a resistência a aderência do revestimento uma vez que atingiu os melhores valores entre os revestimentos testados.

#### 4.3.8 Fases e composição química

No processo de formação da chama estão presentes os gases da combustão (Oxigênio + acetileno) e gás de transporte (nitrogênio), permitindo um ambiente possível a formação de óxidos, e em alguns casos de nitretos. Senderowski (2014) em seu trabalho com revestimento de nanocompósito do intermetálico Fe-Al por AT com gás detonação encontrou no revestimento, além de, uma vasta gama de percentual de alumínio no alumineto de ferro (variando entre 26 e 52%) a ocorrência do óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , criado in situ, nas interfaces internas das lamelas durante o processo de deposição. A presença de nitretos de ferro ou de alumínio é outro fator para investigação.

A FIGURA 131 apresenta o comparativo entre os difratogramas realizados no pó compósito e após o revestimento com o compósito.

FIGURA 131 - DIFRATOGRAMAS COMPARATIVOS DO COMPÓSITO Al/  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$  APÓS A MR (FA20N15) E DEPOIS DA DEPOSIÇÃO SOBRE O SUBSTRATO (FA20N DEP)



FONTE: O autor (2016).

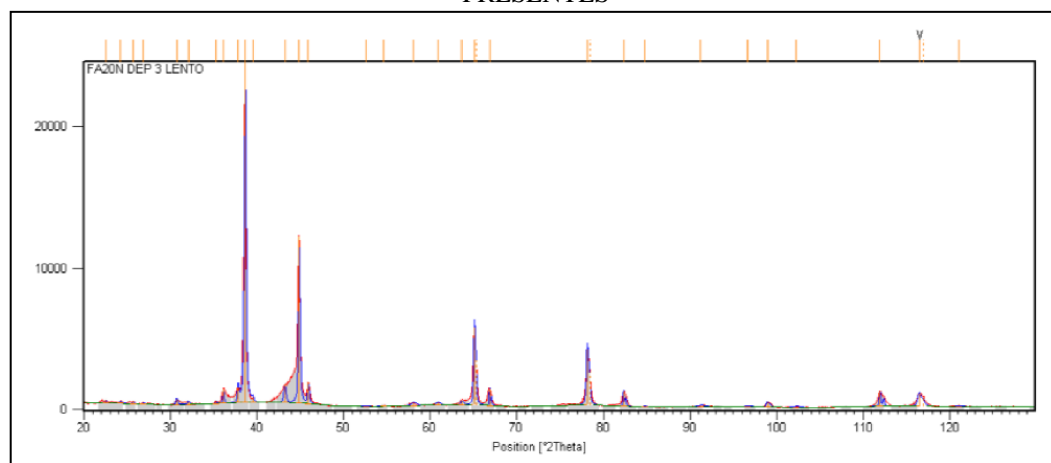
Quando comparado os difratogramas de DRX do pó compósito e do revestimento depositado verifica-se o aparecimento de novas fases, que estão destacadas em círculos na FIGURA 131.

A difusão do alumínio é crucial para a formação de alumineto e de acordo com Suresh (2008) já é bem estabelecido que o alumínio é a espécie dominante em que difundem os aluminetos. A formação de novas fases, incluindo os óxidos, podem ser reduzidas com ajustes

das taxas de fluxo de gases da combustão e de transporte, o que pode reduzir a temperatura e alterar a velocidade das partículas reduzindo o tempo de exposição a temperatura.

Uma análise do difratograma do revestimento FA20N, através do programa XPert, está mostrado na FIGURA 132.

FIGURA 132 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA FA20N APÓS VERIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES



FONTE: O autor (2016).

Todos os picos do difratograma mostrado na FIGURA 132 do revestimento FA20N foram identificados, com exceção do pico 116 da posição  $2\theta$ , correspondente ao alumínio, que por estar levemente deslocado não foi identificado pelo software.

Os picos revelados pelo XPert estão mostrados na TABELA 38 e nos difratogramas da FIGURA 133.

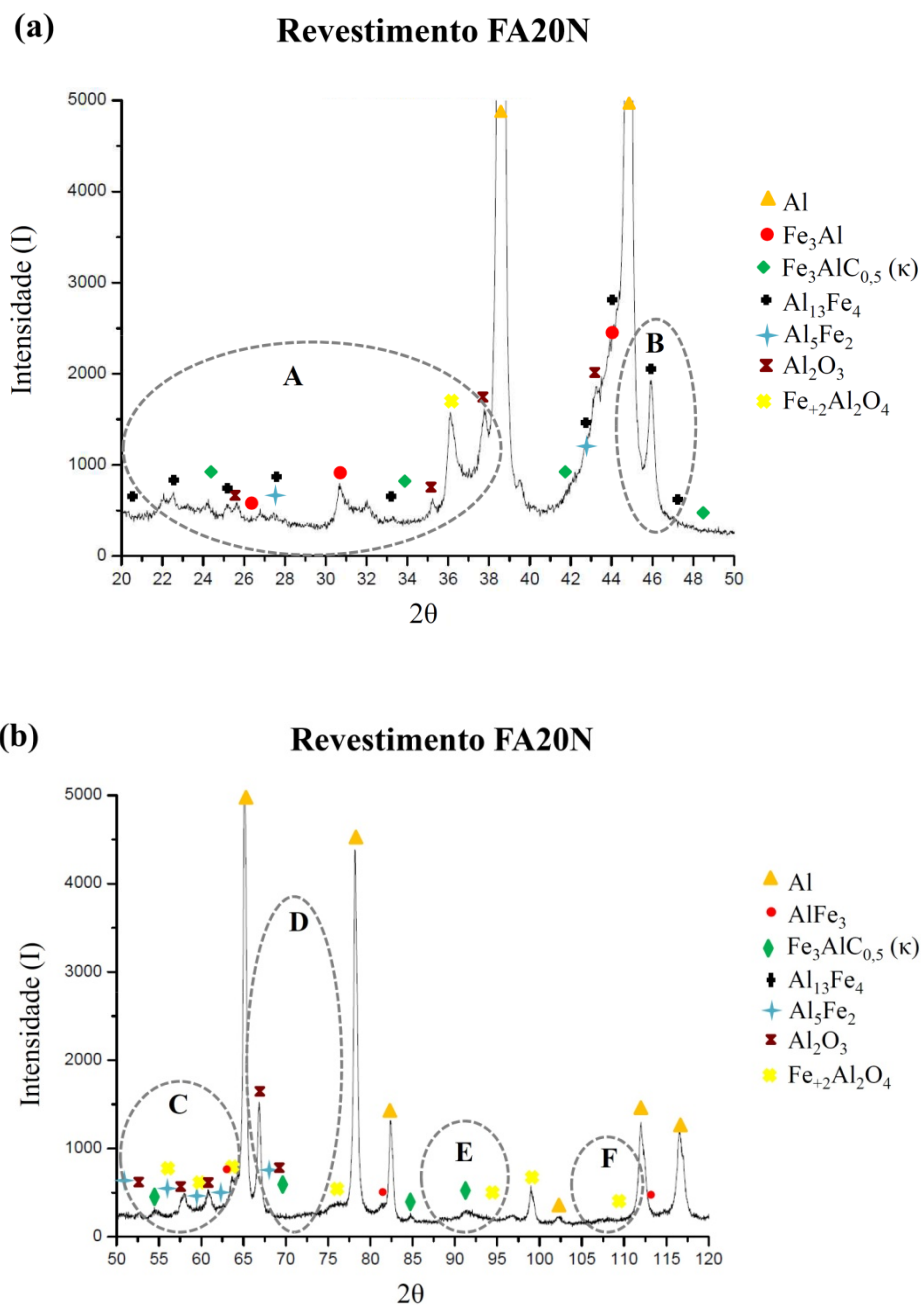
TABELA 38 - FASES IDENTIFICADAS NA ANÁLISE DE DRX

Código Carta	Nome	Fórmula
00-001-1180	Alumínio	Al
00-050-0955	Alumineto de Ferro	$\text{Fe}_3\text{Al}$
00-029-0044	Carbeto de alumineto de Ferro	$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$
00-050-0797	Alumineto de Ferro	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
00-047-1435	Alumineto de Ferro	$\text{Al}_5\text{Fe}_2$
01-089-7408	Óxido alumineto de Ferro	$\text{AlFeO}_4$
00-003-0894	Hercynite	$\text{Fe} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
00-002-1420	Óxido de Alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3$

FONTE: O autor (2016).

As fases verificadas nas cartas e os picos correspondentes estão mostrados nos difratogramas da FIGURA 133, sendo em (a) à identificação das regiões A e B e em (b) as regiões C, D, E, F, da FIGURA 131.

FIGURA 133 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA FA20N DEPOSITADA



FONTE: O autor (2016).

Ainda que o revestimento tenha apresentado novas fases de alumineto, a fase ordenada de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  continuou presente, apresentando os principais picos característicos nos ângulos próximos a 31, 44, 55, 81 e 98. Estes picos também foram verificados por Cinca et al., (2005).

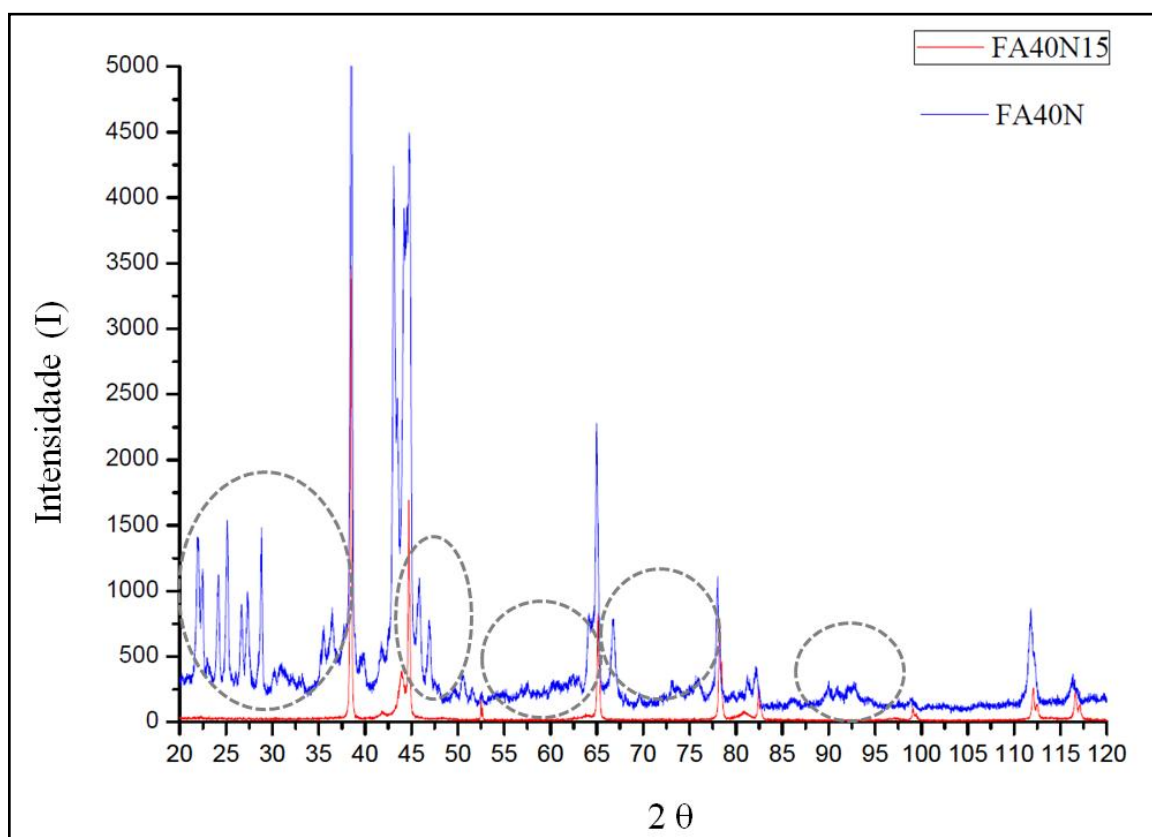
A quantificação das fases presente tornou-se um grande desafio, visto que as diferentes fases do alumineto de ferro possuem picos de difração que se sobrepõem em alguns ângulos  $2\theta$ . Dificuldades na identificação também foram encontradas pelos pesquisadores Legarro (2010) e Cinca et al. (2013).

Fases semelhantes às encontradas no revestimento foram também verificadas por Senderowski (2014) em um estudo com Alumineto de Ferro, que identificou a presença do revestimento parcialmente coberto com uma vasta gama de concentrações de Al (cerca de 26 a 52 %), além de óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , criados *in situ* nas interfaces internas das "panquecas" durante o processo de GDS. Senderowski também identificou um filme de óxidos complexos, indicado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa, formada sobre os nanocristalino da matriz de Fe-Al do revestimento por *Gas Detonation Spray* - GDS. Esta fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrado por Senderowski pode ser similar a Estrutura 5 encontradas principalmente nos revestimentos FA20N e FA40N. A Estrutura 5, devido a alta dureza pode se apresentar como um reforço no revestimento Al/ $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\kappa$ . Apresença combinada de subgrãos nanométricos e os dispersóides nanocerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta significativamente a microdureza do revestimento. Além do óxido de alumínio também identificou a presença de óxidos complexos de alumineto de ferro como o  $\text{Fe}_{+2}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

A fase  $\kappa$  ( $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$ ) não foi identificada por DRX para o revestimento FA20N indicando que pode ter ocorrido uma descaburização durante o processo de aspersão. Guilemany (2007) e Grosdidier (2001) também observaram em revestimentos compósitos contendo nanopartículas de WC-Co, uma descarburização maior do que em revestimentos do mesmo material com partículas micrométricas mesmo em aplicações por HVOF, que imprime alta velocidade às partículas. Muitos trabalhos tem sido dedicado a este tópico principalmente com revestimentos por HVOF e Plasma (MARPLE E LIMA, 2006; GUILMANY, 2007; GROSDIDIER et al, 2001) no entanto, não esta descrito na literatura o mecanismo que leva a redução do C.

A FIGURA 134 apresenta os difratogramas do pó compósito e do revestimento FA40N depositado.

FIGURA 134 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO REVESTIMENTO FA40N E DO PÓ COMPÓSITO FA40N15



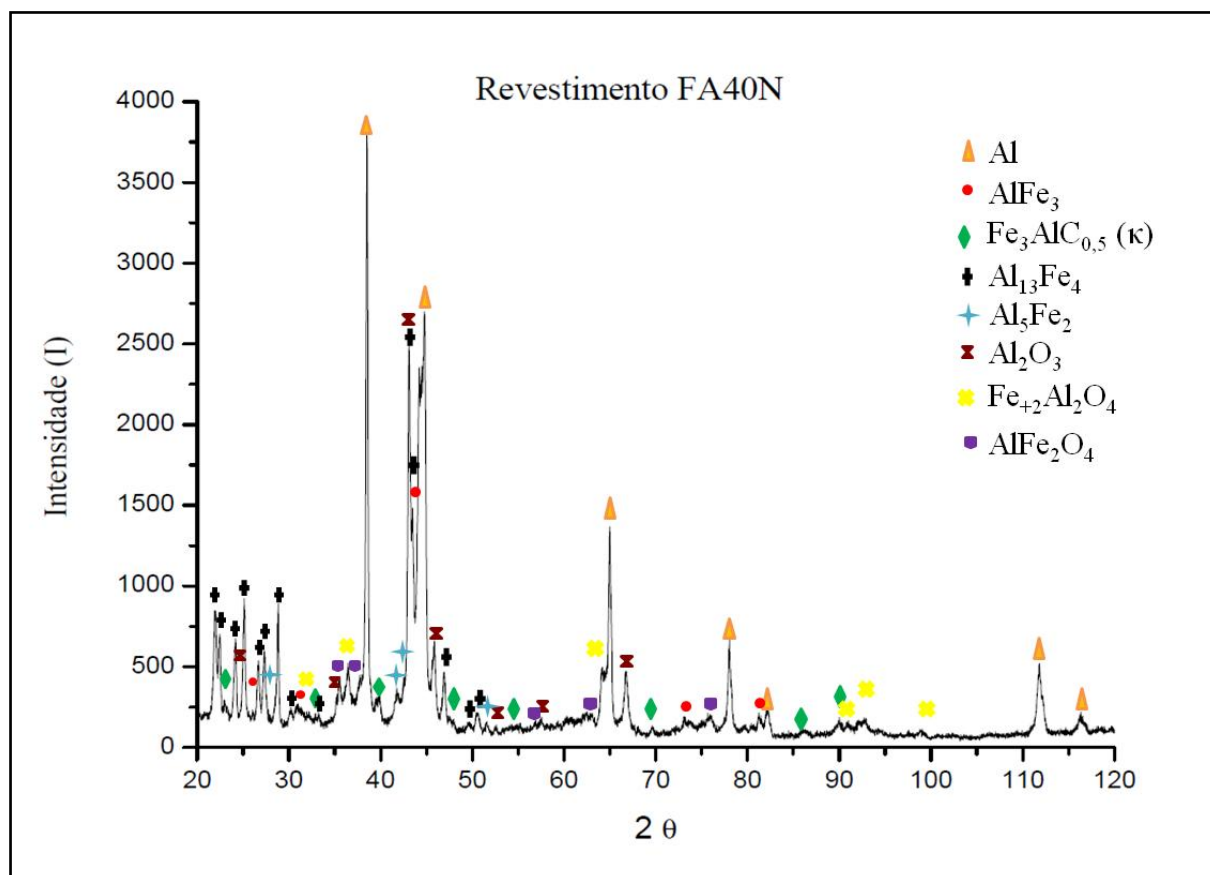
FONTE: O autor (2016).

O difratograma em vermelho mostra os picos de difração do pó antes da aplicação e a difração em azul, do material depois de aplicado. Os círculos pontilhados destacados na FIGURA 134 mostram picos de difração em ângulos que não estavam presentes no pó composto antes da aplicação.

A FIGURA 135 apresenta no difratograma as fases detectadas para os novos picos referentes aos círculos pontilhados destacados na FIGURA 134.



FIGURA 135 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA FA40N



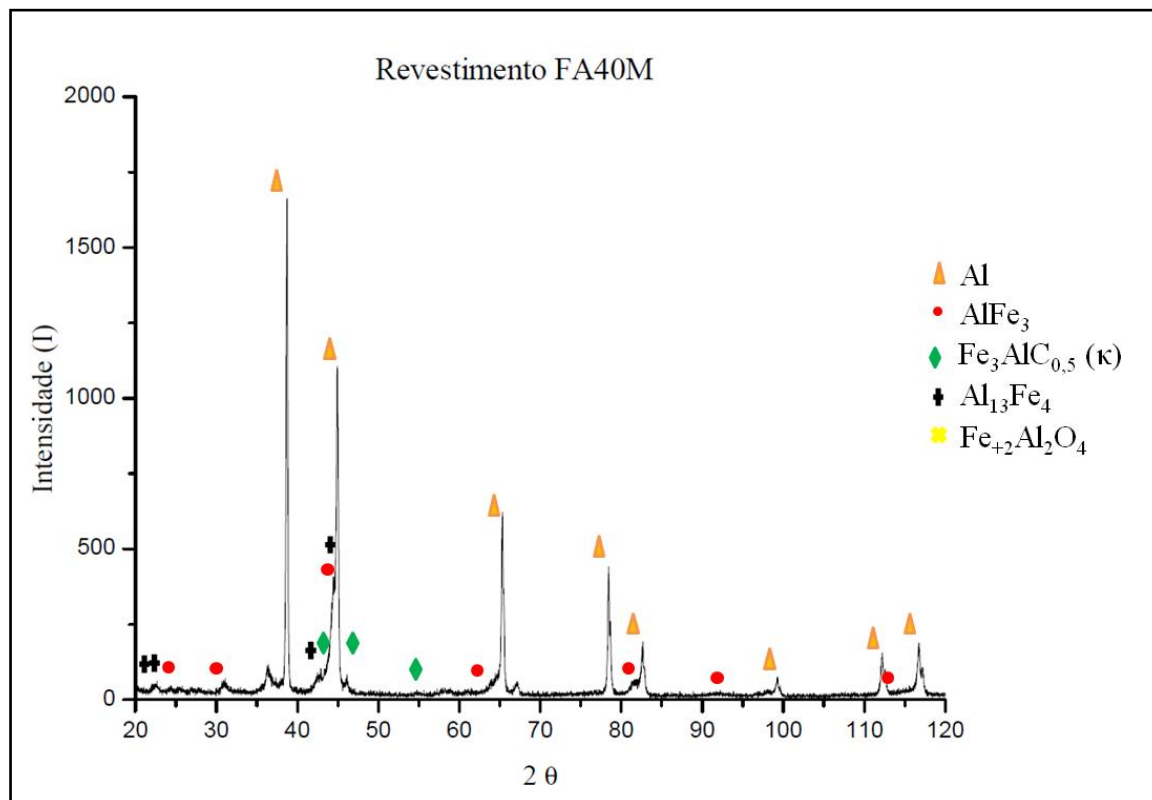
FONTE: O autor

O revestimento FA40N apresentou as mesmas fases encontradas no revestimento FA20N, mostradas na TABELA 38, e a escala ampliada da FIGURA 134 identificam a presença, principalmente da fase  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  e em menor proporção a fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , confirmando que ocorreu enriquecimento de alumínio durante o processo de deposição. O difratograma também mostrou a presença de óxido de alumineto de ferro ( $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ ). Este óxido possui dureza elevada e pode ser o responsável pela formação da Estrutura 10. Os picos característicos do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também foram verificados tanto no revestimento FA20N quanto no FA40N.

A FIGURA 136 apresenta o difratograma da análise por difração de raios x do revestimento FA40M.



FIGURA 136 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO REVESTIMENTO FA40M



FONTES: O autor (2016).

O difratograma da FIGURA 136 mostra que praticamente não ocorreu enriquecimento de Al no revestimento FA40M, provavelmente devido a menor reatividade das partículas micrométricas em relação as nanométricas do alumineto de ferro.

Para identificar as estruturas descritas no Quadro 1 e confirmar os dados apresentados pelo DRX e os dados de dureza medidos, foram realizadas análises por EDS.

Considerando que nos compósitos foram utilizados 80% de Al e 20% do intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ , para o FA20N e 60%Al com 40% de intermetálico para os compósitos FA40N e FA40M, pode ser determinado a proporção teórica dos dois elementos principais do compósito (Al e Fe) para as condições estudadas e o resultado está mostrado na TABELA 39.

TABELA 39 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA

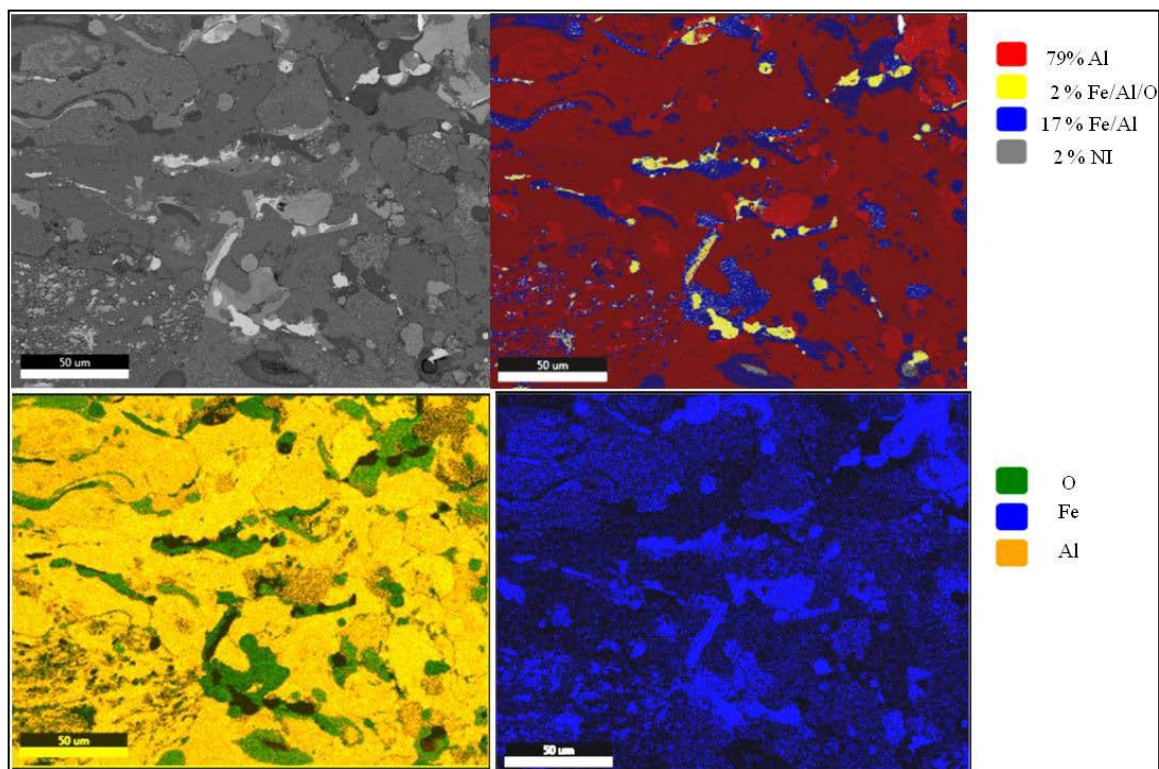
Fases	Al % m	Fe % m	Outros % Massa
Alumínio (a)	99,95	-	0,05
Fe <sub>3</sub> Al-κ (a)	16,48	81,5	1,54
FA20N (c)	83,3	16,3	0,40
FA40N (c)	66,6	32,6	0,80
FA40M (c)	66,6	32,6	0,80

FONTE: O autor (2016).

NOTA: a= analisado e c=calculado

Para confirmar estes valores, análises de EDS foram realizadas em mapa e pontos específicos do revestimento. A FIGURA 137 mostra a região onde foi feito o EDS de mapa para a amostra FA20N e o resultado em cores das análises.

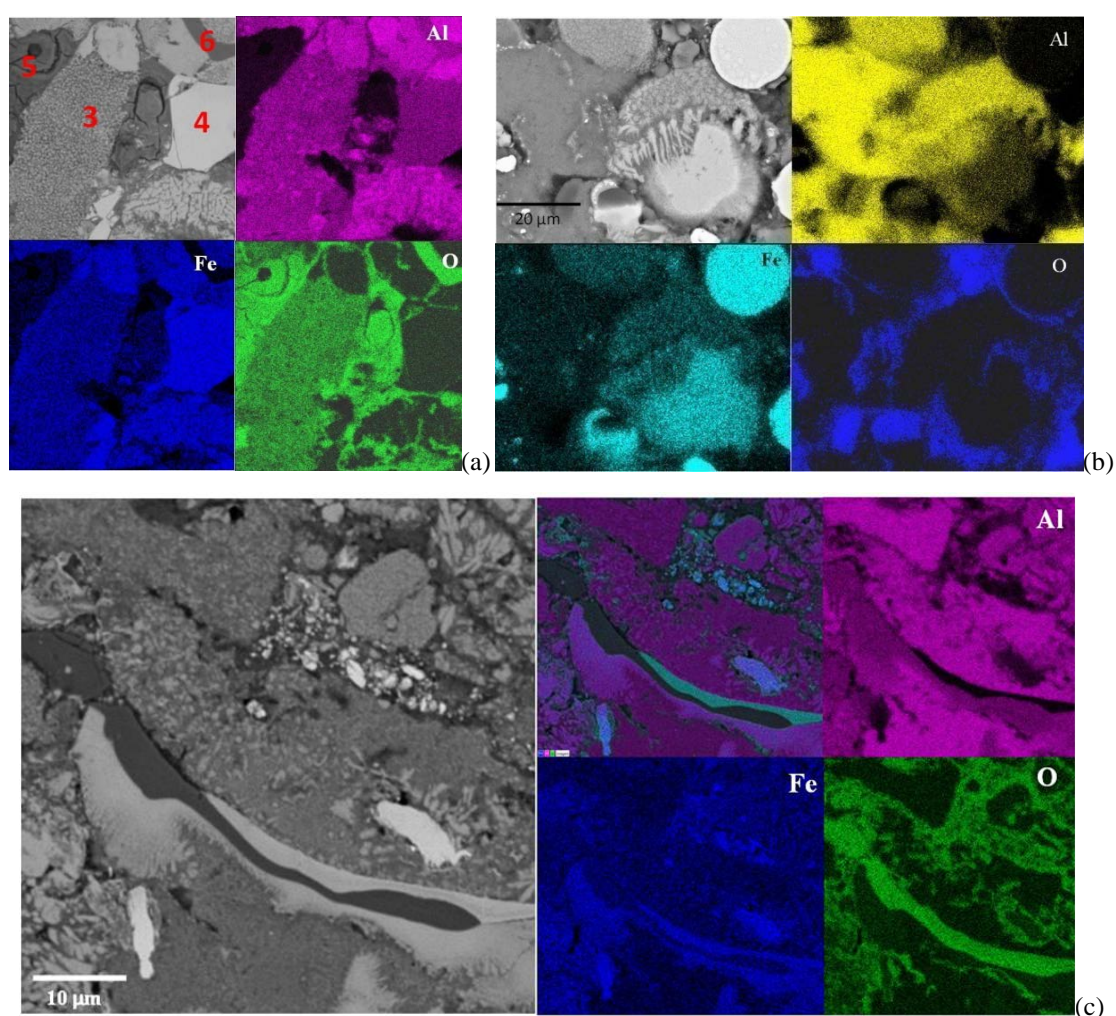
FIGURA 137 - EDS DE MAPA DO REVESTIMENTO FA20N



FONTE: O autor (2016).

Os valores encontrados no EDS para o revestimento compósito FA20N, apresentou uma concentração de alumínio de 79%, valor próximo ao formulado (80%). A avaliação do Fe/Al mostra um percentual de 17 %, o que indica que teve uma alteração de aproximadamente 3%. Ainda foi obtido valor de 2% para o óxido de alumineto de ferro (Fe/Al/O). Isto indica que ocorreu uma leve oxidação do material durante o processo de deposição. A análise do revestimento FA40N, FIGURA 138, feita por EDS mostra que, embora tenha ocorrido leve oxidação, as partículas de alumínio transportaram as partículas nanométricas do intermetálico para o revestimento.

FIGURA 138 - MAPA EDS DAS ESTRUTURAS DO REVESTIMENTO NA AMOSTRA FA40N



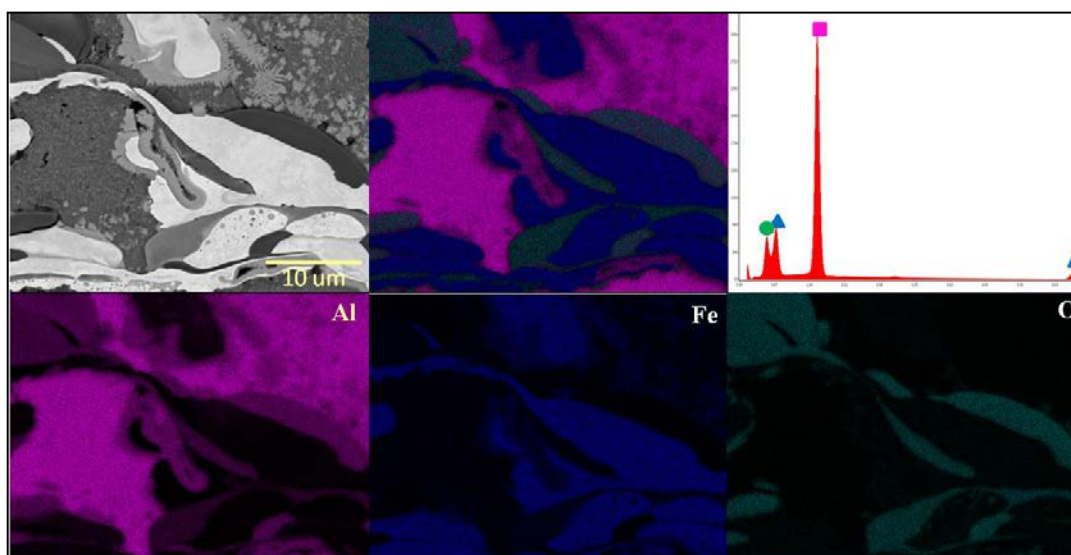
FONTE: O autor (2016).



Pela análise da imagem (a) pode-se perceber que as região da Estrutura 5 e 6 estão bastante oxidadas, enquanto que as regiões mais claras estão apresentando maior concentração de Fe e Al com baixa oxidação. Na Estrutura 3 verifica-se a presença de Fe indicando a presença de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e na Estrutura 4 o envolvimento da partícula de alumínio pelo  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Embora os valores das análises de mapa (em média 56% m Al, 21% m Fe e 15% m de O) tenham sido avaliados, não é possível somente por esta técnica precisar a concentração de cada elemento. Isto porque o EDS é feito superficialmente e apresenta efeito de "pêra" sobre a região mapeada tendo a interferência da região logo abaixo do ponto. Como no revestimento FA40N a maior parte das partículas de alumínio está revestida com alumineto de ferro, uma análise quantitativa por este método pode trazer erros na avaliação. No entanto, como o elemento Fe está presente somente no alumineto de ferro nanométrico, a visualização dos mapas, aponta com segurança, que as partículas de aluminetos foram depositadas no revestimento e estão representadas pela cor azul.

A análise por EDS de mapa também foi feita para a amostra com 40% de alumineto de ferro com partículas micrométricas (FA40M) e o resultado está mostrado na FIGURA 139.

FIGURA 139 - EDS DA AMOSTRA FA40M



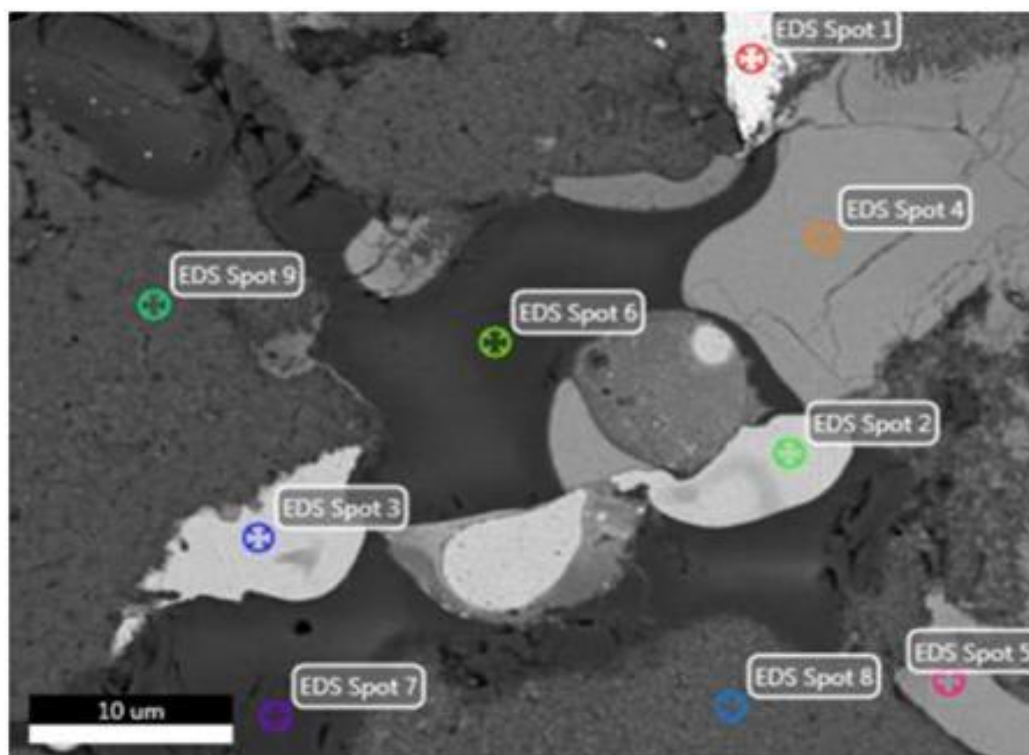
FONTE: O autor (2016).

As partículas de alumineto de ferro sofreram alteração na morfologia devido a ação da temperatura e do impacto das partículas uma sobre as outras e de encontro ao substrato. Os valores apresentados como resultados da análise são de 63,81% m de Al, 22,76% m de Fe e

13,43% m de O. Neste tipo de revestimento, a confiabilidade dos resultados pode ser maior, se considerarmos que as partículas do alumineto não revestiram a superfície do alumínio na maior parte do revestimento. Isto ocorreu somente na interface entre as lamelas de alumineto e as lamelas de alumínio.

Para facilitar a correlação das fases identificadas no DRX e as Estruturas mostradas no MEV, foi realizada análises de composição por EDS em pontos de cada uma das estruturas características. A FIGURA 140 mostra a região onde foram feitas análises da amostra FA20N, e a TABELA 40 apresenta os resultados de composição obtidos.

FIGURA 140 - POSIÇÃO DOS SPOTS NO EDS NAS ESTRUTURAS ENCONTRADAS NO REVESTIMENTO FA20N



FONTE: O autor (2016).

TABELA 40 - ANÁLISE POR EDS DAS ESTRUTURAS

Ponto	Estrutura	Al % m	Fe % m	O % m	Outros %m	Fase Provável
1	NE	NE	NE	2,7	96,89	SiO <sub>2</sub>
2	10	8,1	91,03		0,96	Fe <sub>3</sub> Al
3	10	10,22	88,77		1,01	FeAl
4	4	68,41	31,59			Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>
5	4	65,21	34,79			Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>
6	5	56,76		43,24		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	5	57,45		42,55		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	1	97,17	4,12	1,71		Al
9	1	97,62	0,99	1,39		Al
% ε		3,72	2,27	5,9		

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: NE - Não encontrado

O ponto 1 apresentou somente os elementos Si e O. Possivelmente, uma partícula do polimento que tenha sido retida em um vazio. Os pontos 2 e 3, mais claros apresentam composições próximas as composições do Fe<sub>3</sub>Al. Os pontos 4 e 5 apresentam alta concentração de alumínio. A dureza obtida nesta estrutura foi próxima de 700HV.

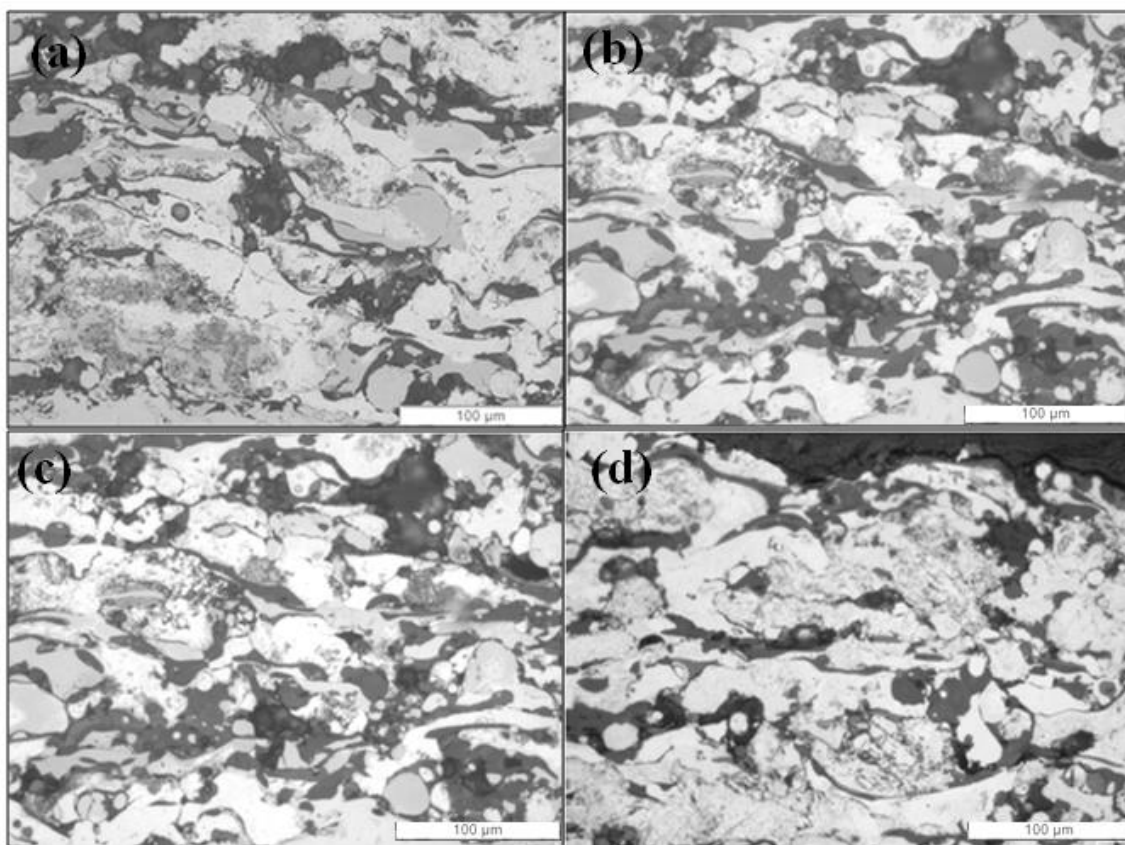
A análise por EDS dos pontos 6 e 7 mostrou para esta fase alta concentração de oxigênio e alumínio e não apresentou ferro em sua composição. As concentrações de O e Al são fortes indícios que estes pontos, correspondentes a Estrutura 5, seja de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A microdureza Vickers medida apresentou valores em média de 1200 HV. A microdureza da alumina fica entre 1600 e 2085 HV dependendo da pureza do óxido (MATWEB, 2016). Estes valores de microdureza encontrados estão abaixo dos valores informados pela literatura para a alumina. Isto pode ser devido ao trincamento que ocorre durante a identificação. A utilização de cargas ainda menores não foi possível no equipamento utilizado devido a limitação de ampliação do microscópio acoplado. A utilização de técnicas de nanoidentificação poderia auxiliar na identificação desta fase.

As estruturas 8 e 9 apresentam baixa dureza e alta concentração de alumínio, o que indica serem partículas que não ficaram totalmente recoberta pelo intermetálico. A baixa concentração de Fe pode ser atribuída a alguma partícula do intermetálico no ponto analisado.

#### 4.3.9 Influência das variáveis de aplicação na microestrutura do revestimento

A FIGURA 141 mostra as micrografias feitas no revestimento FA40N para as variáveis estudadas de pré-aquecimento do substrato e distância de aplicação,

FIGURA 141 - MICROGRAFIA ÓTICA DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS COM A AMOSTRA FA40N NAS DIVERSAS CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO, COM 500X DE AUMENTO



FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) D1A1  
(b) D1A2  
(c) D2A1  
(d) D2A2

Pela comparação entre as micrografias (a), (b), (c) e (d) do revestimento FA40N não foi possível verificar alteração significativa na morfologia com a variação dos parâmetros, distância de aplicação e temperatura de pré-aquecimento do substrato. Alterações morfológicas também, não foram verificadas nos revestimentos FA20N e FA40M aplicados com os mesmos parâmetros. Isto pode possibilitar uma flexibilidade na variação destes parâmetros durante a aplicação, sem interferência nas características do revestimento.

O nível de porosidade e de óxidos (Estrutura 10) foi avaliado por meio de análise de imagem utilizando um software que compara os diferentes tons de cinza apresentados na figura e os resultados obtidos para os revestimentos depositados estão mostrados na TABELA 41.

TABELA 41 - NÍVEIS DE POROSIDADE E ÓXIDOS DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS APLICADOS POR FSp

<b>Amostra</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Óxido de AlFeO (%)</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>FA20N</b>	1,90	0,63	2,42	0,58
<b>FA40N</b>	2,00	0,81	3,54	1,02
<b>FA40M</b>	1,85	1,17	2,36	1,05

FONTE: O autor.

De acordo com Paredes (1998), revestimentos de alumínio depositados por FSp apresentam porosidade entre 5% e 15%. Os dados da TABELA 41 apresentaram valores de porosidade (vazios entre lamelas) inferiores a 3% para os revestimentos estudados, o que significa que a adição de alumineto de ferro no alumínio pode contribuir para reduzir a porosidade. No entanto, a porosidade, dos revestimentos compósitos estudados, não sofreu alteração significativa com a variação na quantidade e no tamanho das partículas de alumineto de ferro. Isto, possivelmente, ocorre porque o alumineto micrométrico possui partículas mais finas que os espaços entre as lamelas de alumínio, levando-os a se posicionar preferencialmente nestes locais, contribuindo para fechar os espaços deixados pelas partículas de alumínio reduzindo, com isso, este tipo de porosidade.

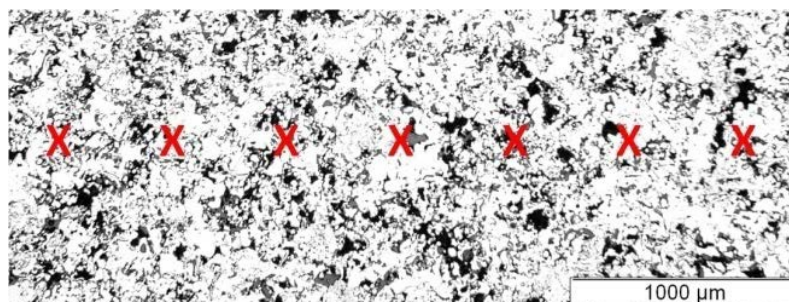


Com relação à oxidação os revestimentos apresentaram teor entre 2 e 4 % (TABELA 41). Este teor é aceitável quando considerado o processo de aplicação que tem, de acordo com Paredes (1998), como característica, teores de óxidos entre 0,4 e 10%

#### 4.3.10 Microdureza dos Revestimentos

O revestimento apresenta microdureza não homogênea devido à complexidade de componentes e óxidos presentes na camada. Para avaliar a dureza média foi feito um perfil em linha sobre o topo do revestimento para todas as amostras nas condições D2A1, conforme mostra a FIGURA 142. Para comparação foi realizado o mesmo perfil em um revestimento de alumínio por FSp e os resultados estão apresentados na TABELA 42 e mostrados no gráfico da FIGURA 143.

FIGURA 142 - REPRESENTAÇÃO DO PERFIL EM LINHA DA MEDIÇÃO DE DUREZA HV 0,5



FONTE: O autor (2016).

TABELA 42 - DADOS DAS MEDIÇÕES DO PERFIL DE MICRODUREZAVICKERS DOS REVESTIMENTOS

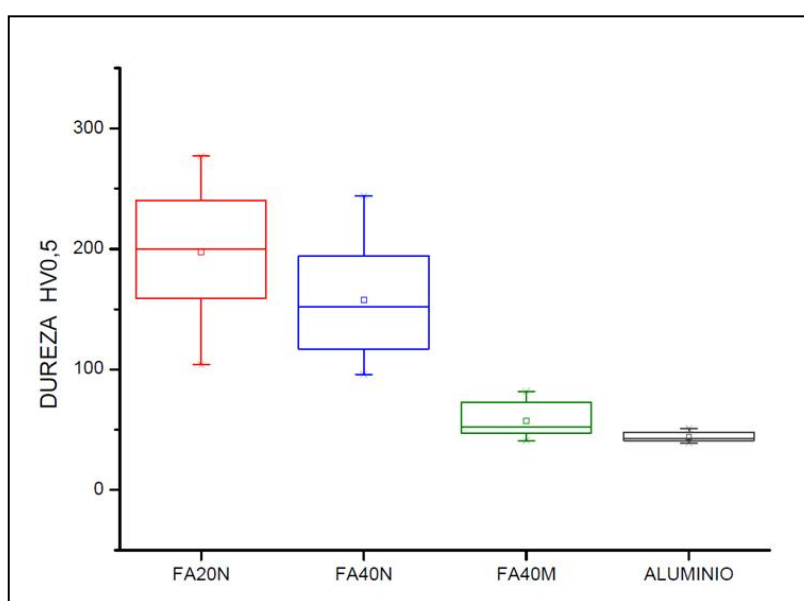
MICRODUREZA HV 0,5				
Ponto	FA20N	FA40N	FA40M	ALUMÍNIO
1	154	111	79	41
2	240	96	47	42
3	174	224	47	49
4	199	143	59	51
5	265	244	73	41
6	253	117	47	46
7	204	194	82	39

TABELA 42 - DADOS DAS MEDIÇÕES DO PERFIL DE  
MICRODUREZAVICKERS DOS REVESTIMENTOS  
Continua

<b>8</b>	277	169	54	43
<b>9</b>	208	152	41	43
<b>10</b>	204	124	52	45
<b>11</b>	200	162	49	42
<b>12</b>	104	112	75	49
<b>13</b>	159	117	57	39
<b>14</b>	159	244	50	43
<b>15</b>	160	154	51	48
<b>Média</b>	<b>197</b>	<b>158</b>	<b>58</b>	<b>44</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>47</b>	<b>49</b>	<b>13</b>	<b>4</b>

FONTE: O autor (2016).

FIGURA 143 - GRÁFICO DO PERFIL DE DUREZA VICKERS (HV0,5) NOS REVESTIMENTOS



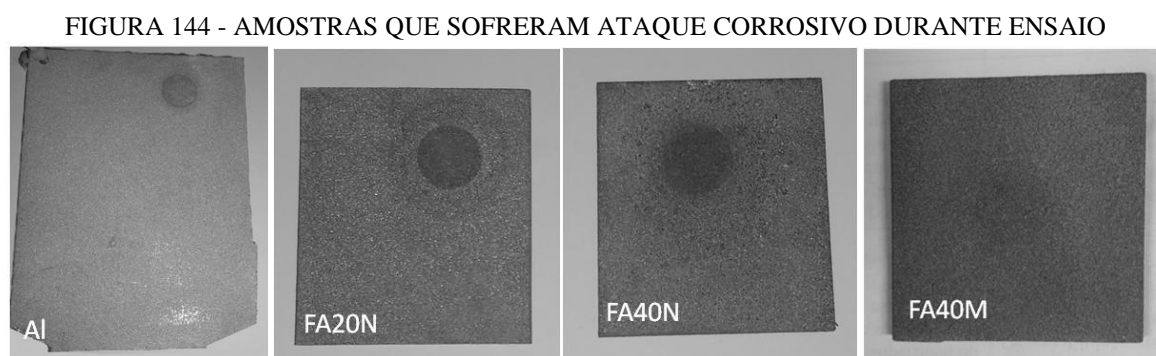
FONTE: O autor (2016).

O resultado mostrado para o perfil de alumínio está próximo do valor encontrado por Paredes (1998). Os dados obtidos mostram que a adição do  $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$  teve um efeito significativo na dureza do revestimento ampliando em até 4 x o valor da dureza do alumínio.

O revestimento com maior diluição (FA20N) apresentou os maiores valores de dureza. Uma possível fonte de interferência nos valores de dureza entre as amostras FA20N e FA40N pode ser a presença de óxido de alumínio em maior quantidade na superfície do revestimento da amostra FA20N.

#### 4.3.11 Corrosão

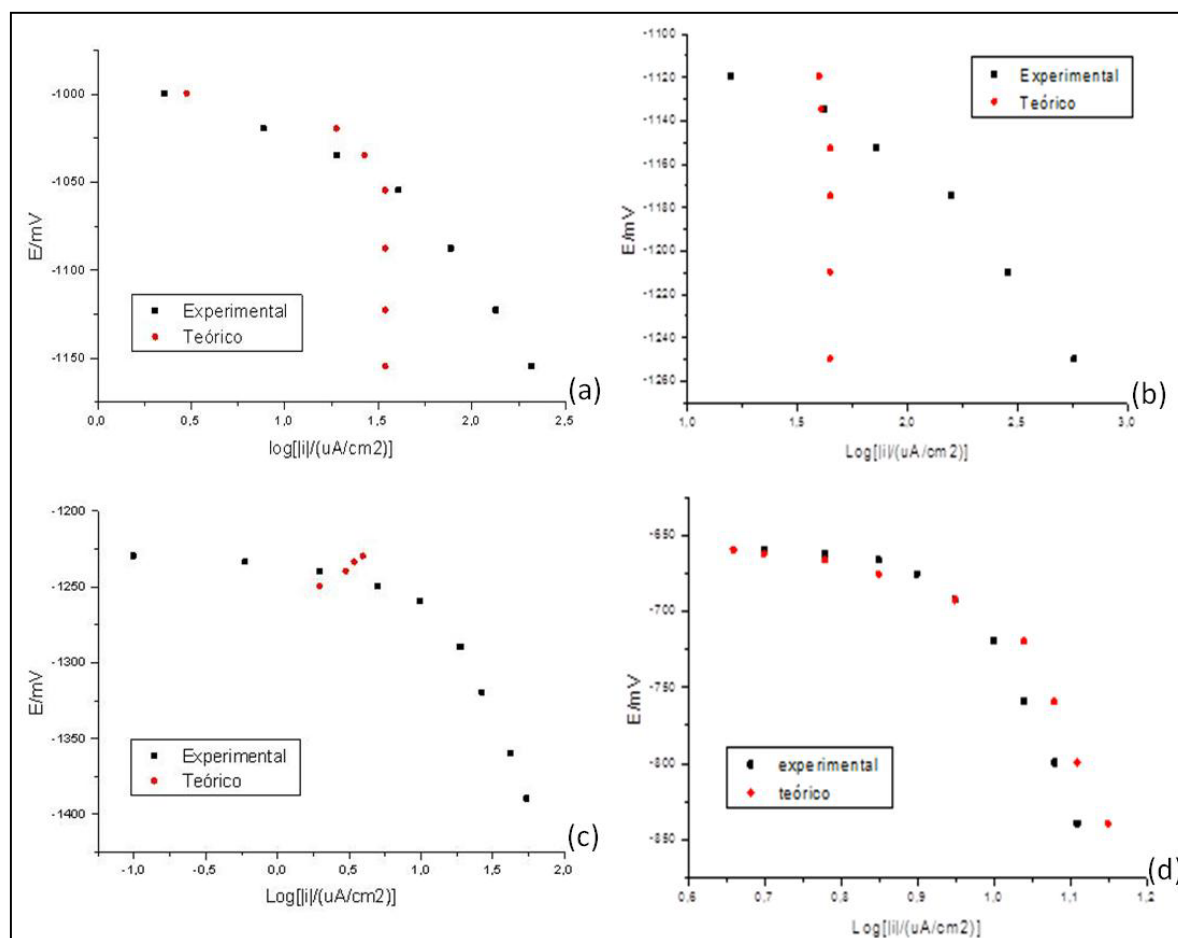
Ensaaios de corrosão foram realizados nas amostras com revestimentos compósitos e comparados com um revestimento de alumínio. A FIGURA 144 mostra os corpos de prova utilizados no ensaio.



FONTE: O autor (2016).

Valores de correntes e potenciais dos compósitos FA20N e FA40N foram obtidos da curva experimental e foi utilizado o procedimento numérico para determinar a densidade de corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio ( $j_L$ ), a densidade de corrente do processo anódico ( $j_a$ ), a densidade de corrente do oxigênio ( $j_{c1}$ ), a densidade de corrente do hidrogênio ( $j_{c2}$ ) e a densidade de corrente teórica total para ambos os compósitos.

Os valores de log da densidade de correntes e potenciais experimentais e teóricos para os compósitos FA20N e FA40N e para o Alumínio e o aço estão apresentados na FIGURA 145.

FIGURA 145 - CURVA DE POLARIZAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA CALCULADA (E vs LOG*j*)

FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) FA20N  
(b) FA40N  
(c) Al  
(d) AÇO.

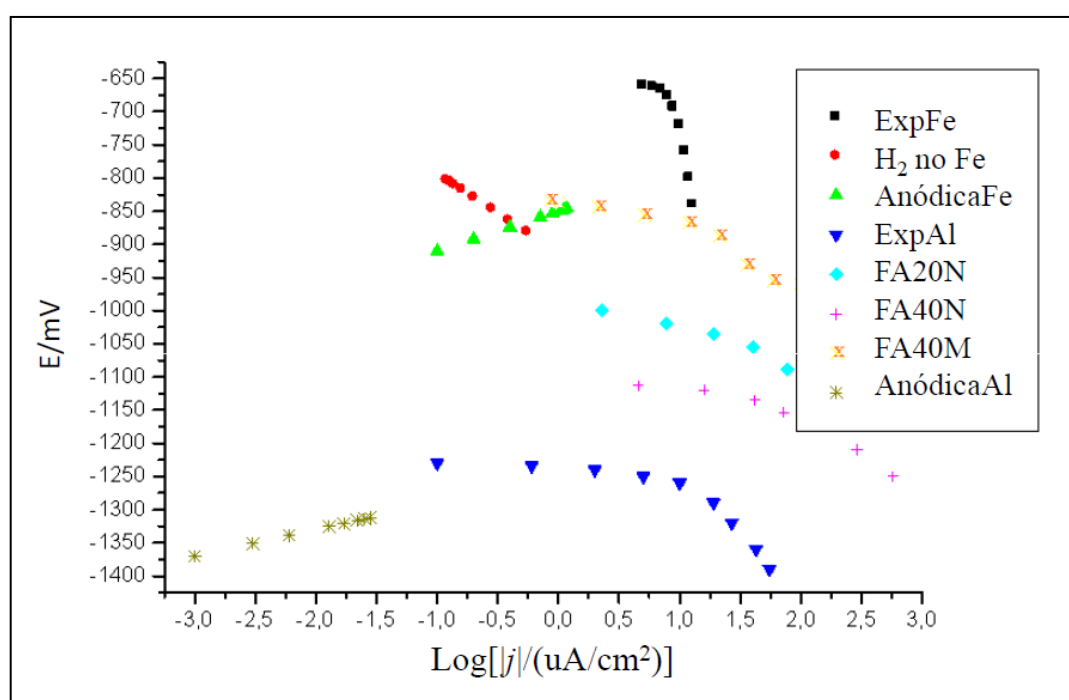
NOTA: Imersos em gel despolarizante; resistividade mínima 2 Ω m, pH=11,30,  $e_{rep,aço}=-660$  mV,  $e_{rep,alumineto}=-120$  mV.

A curva (d) apresenta excelentes valores experimentais e teóricos do aço, isto é, a curva teórica coincide com a curva experimental. Isto comprova que para este sistema (aço imerso em gel despolarizante) os valores das constantes sugeridas por Taffel podem ser aplicados, assim como, as densidades de corrente de troca das equações parciais podem ser desprezadas. Nas curvas (a), (b) e (c) observa-se a existência de um desvio entre a curva teórica e a curva experimental na região de altos potenciais. Este desvio pode estar

relacionado com a diminuição de área efetiva do eletrodo onde ocorre a redução do hidrogênio ocorrendo a formação de  $H_2(g)$ .

A partir da curva experimental do aço imerso no despolarizante trabalhado (ExpFe) e do alumínio (ExpAl), da redução do hidrogênio sobre o aço ( $H_2$  no Fe) e das curvas de reação anódica do ferro (AnódicaFe), do alumínio (AnódicaAl), do FA20N, do FA40N e do FA40M, construiu-se o diagrama eletroquímico ilustrado na FIGURA 146.

FIGURA 146 - DIAGRAMA ELETROQUÍMICO; E VS  $\text{Log}|j|$  ENVOLVENDO O AÇO, O ALUMÍNIO, O FA20N, O FA40N E O FA40M



FONTE: O autor (2016).

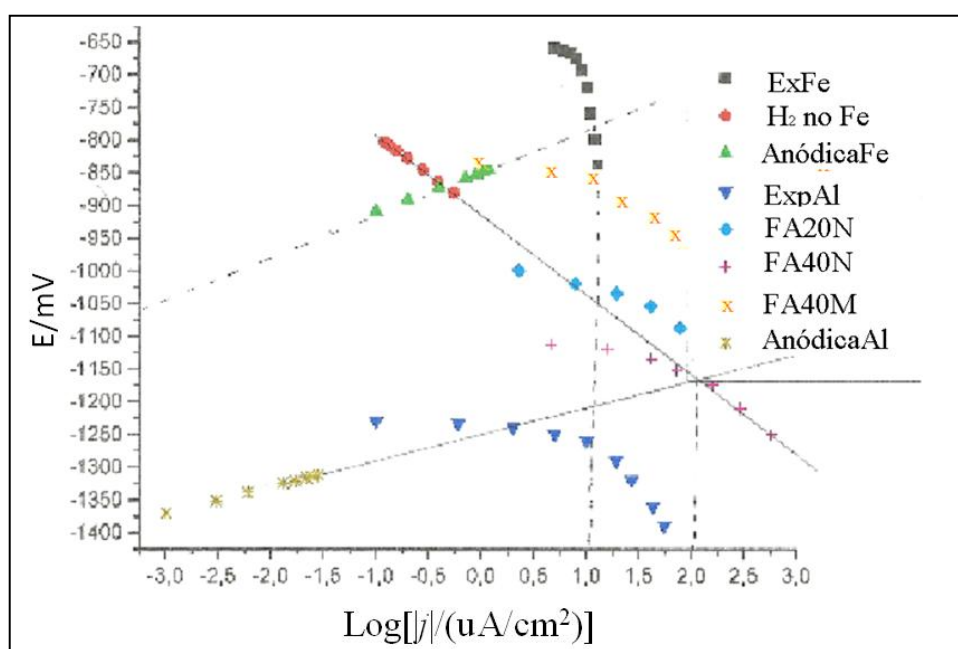
NOTA: Todas as medidas foram feitas com os corpos de prova imersos no despolarizante trabalhado, resistividade mínima  $2 \Omega \text{ m}$ ,  $\text{pH}=11,30$

É interessante fazer uma comparação entre o comportamento das curvas referentes aos revestimentos FA40N e FA40M na FIGURA 146. A curva catódica experimental do revestimento FA40M está situada em valores de potenciais mais positivos e mais próximos dos potenciais do aço quando se comparada com os valores de potenciais referentes ao revestimento FA40N. Isto mostra que no revestimento FA40N o alumínio está mais eficiente como anodo de sacrifício ao aço, mas, pode indicar uma menor duração ou tempo de vida do

revestimento FA40N em relação ao revestimento FA40M, talvez pelo fato da propriedade do revestimento nanométrico apresentar uma maior área efetiva que o revestimento micrométrico na interface material base/revestimento.

Ao fazer uma análise comparativa entre o aço e os revestimentos de alumínio envolvendo o comportamento galvânico, construiu-se a FIGURA 147.

FIGURA 147 - DIAGRAMA ELETROQUÍMICO; E VS  $\log |j|$  ENVOLVENDO O AÇO, O ALUMÍNIO, O FA20N, O FA40N E O FA40M



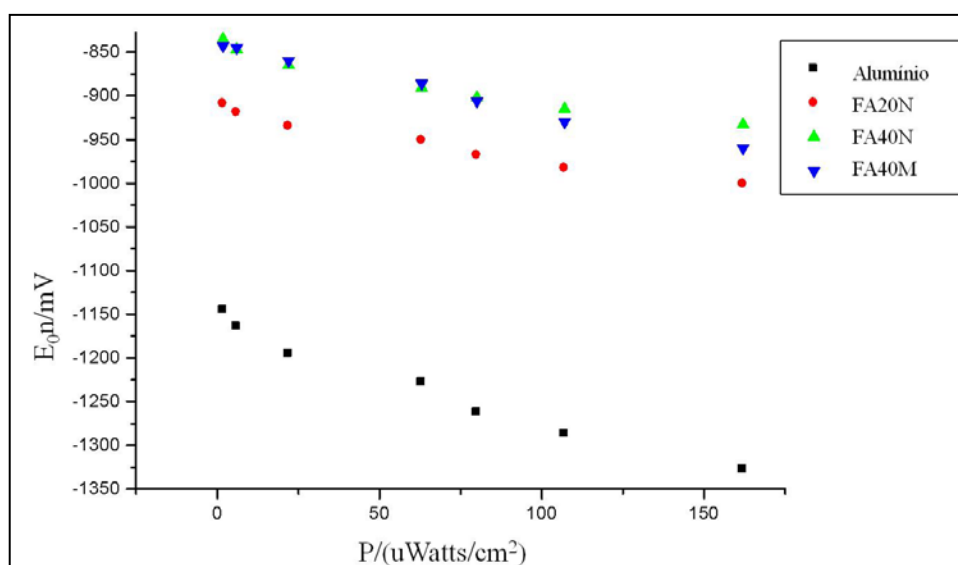
FONTE: O autor (2016).

NOTA: Todas as medidas foram feitas com os corpos de prova imersos no despolarizante trabalhado, resistividade mínima 2  $\Omega$  m, pH=11,30

Observa-se que, no comportamento dos revestimentos dos materiais aspergidos sob o ponto de vista da proteção por barreira do alumínio e dos compósitos, o potencial do par galvânico, tanto alumínio/aço, quanto compósitos/aço (FA20N/aço, FA40N/aço e FA40M/aço) encontra-se próximo ao potencial de corrosão do metal menos nobre (alumínio e ou compósitos), isto é, encontra-se em valores de potenciais mais negativos que o potencial de repouso do aço e, portanto, a corrente de corrosão do aço diminui para valores desprezíveis para todos os revestimentos estudados (alumínio, FA20N, FA40N e FA40M).

A FIGURA 148 mostra os valores de potências em relação às condições de circuito fechado ( $E_{on}$ ) para o alumínio, para o FA20N, para o FA40N e FA40M, imersos no despolarizante estudado. A variação entre os valores de potenciais (próximo de 100 mV entre o início e o fim) dos quatro diferentes materiais estudados apresentam comportamento similares.

FIGURA 148 - CURVAS DE POTÊNCIA EM ( $\mu\text{Watts}/\text{cm}^2$ ) vs  $E_{on}$  EM mV, PARA O ALUMÍNIO, PARA O FA20N, PARA O FA40N E PARA O FA40M



FONTE: O autor (2016).

NOTA: Imersos em despolarizante; pH= 11,30;  $P = 2 \Omega \text{ M}$ ;  $E_{\text{REP}}$  do alumínio = - 1 130 mV;  $E_{\text{REP}}$  do FA20N = -890 mV;  $E_{\text{REP}}$  do FA40N = - 820 mV e  $E_{\text{REP}}$  do FA40M = - 830 mV

Os valores de potenciais do alumínio se iniciam próximo de - 1100 mV, os potenciais do FA20N se iniciam próximo de - 900 mV, os potenciais do FA40N e FA40M se iniciam próximo de - 800 mV, porém ao final da varredura de potência todos percorreram próximo de 100 mV mais catódicos, embora o FA20N tem a possibilidade de ser um revestimento um pouco mais selante que o FA40N e mais selante que o FA40M, talvez pelo fato do FA20N apresentar uma menor quantidade de ferro e maior quantidade de óxidos na sua composição.

Ao comparar os revestimentos FA40N e FA40M a partir da FIGURA 148, observa-se comportamento similar entre esses revestimentos, diferentemente do verificado na FIGURA 146 e FIGURA 147, onde foi verificado comportamento diferente entre esses dois

revestimentos. Este fato se deve a diferença existente entre as duas técnicas aplicadas. A construção da FIGURA 146 foi baseada na técnica potenciostática durante a construção da curva de Taffel, já a construção da FIGURA 147 foi baseada na técnica galvanostática durante a construção da curva potenciodinâmica catódica. A explicação para isso, pode estar no fato de que, na técnica potenciostática o sistema em análise está mostrando as variações efetuadas na parte interna do revestimento (próximo da interface metal base/revestimento metálico), enquanto que na técnica galvanostática verifica as variações efetuadas na parte externa do revestimento (próximo da interface revestimento metálico/despolarizante). Na interface revestimento metálico/despolarizante as características do revestimento nanométrico e do micrométrico são idênticas.

A TABELA 43 mostra um resumo dos parâmetros eletroquímicos do aço, do revestimento de alumínio e dos revestimentos compósitos, imersos em gel despolarizante.

TABELA 43 - RESUMO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO E DOS REVESTIMENTOS DE AL, FA20N, FA40N E FA40M

		Gel despolarizante, $\rho = 2 \Omega \text{ m}$ , pH = 11,30				
		Aço arbono	Al aspergido	FA20N	FA40M	FA40N
<b>Potenciodinâmica</b>	$R_{PL} / (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	5	2,5	1,3	3,5	0,3
	$E_{\text{rep}} / \text{mV}$	-660	- 1 220	-970	-690	- 1 120
	$I_{\text{rep}} / (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	8	19	19	5	40
	$T_x / (\mu\text{m}/\text{ano})$	80	190	190	50	400
	$I_L / (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	10	19	48	48	48
	$E_{(i=0)} / \text{mV}$			- 1 100	- 1 100	- 1 050
<b>Voltametria (5mV/s)</b>	$\eta_{\text{H}_2}$	248	-312	-62	218	-212
	$E_{(i=0)} / \text{mV}$	-800	-1250	- 1 100	- 1 100	- 1 050

FONTE: O autor (2016).

Pela TABELA 43, verifica-se que o potencial de repouso do aço carbono é mais nobre que o potencial de repouso do revestimento de Al. As resistências de polarizações lineares (RPL) mostram  $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono e  $2,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço revestido com alumínio por aspersão térmica, indicando que a oxidação na superfície do alumínio é maior que na superfície do aço. Esse comportamento é confirmado pela corrente no potencial de repouso e consequentemente na taxa de corrosão, pois enquanto a taxa de oxidação do aço está por volta de  $80 \mu\text{m}/\text{ano}$ , a taxa de oxidação do aço com alumínio aspergido está por volta de  $190 \mu\text{m}/\text{ano}$ . Essa oxidação sofre um processo sinérgico devido à redução catódica do hidrogênio,



pois o sobrepotencial do hidrogênio no aço é de + 248 mV enquanto que o sobrepotencial do hidrogênio no alumínio aspergido é de – 312 mV.

O potencial de repouso do aço aspergido com FA40M é mais nobre que o potencial de repouso do aço carbono aspergido com FA20N, o qual é mais nobre que o potencial de repouso do aço carbono aspergido FA40N. As RPL apresentadas na TABELA 43, mostra 3,5  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono aspergido com FA40M, mostra 1,3  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono aspergido com FA20N e mostra 0,3  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono aspergido com FA40N, indicando que a oxidação na superfície do FA40N é maior que na superfície do aço aspergido com FA20N, o qual é maior que na superfície do aço aspergido com FA40M. Esse comportamento é confirmado pela corrente no potencial de repouso e consequentemente na taxa de corrosão, pois enquanto a taxa de oxidação do aço revestido com FA40N está por volta de 400  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , a taxa de oxidação do aço revestido com FA20N está por volta de 190  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , já a taxa de oxidação do aço revestido com FA40M é de apenas 50  $\mu\text{m}/\text{ano}$ . Esta oxidação sofre um processo sinérgico devido à redução catódica do hidrogênio, pois o sobrepotencial do hidrogênio no aço revestido com FA40N é de - 212 mV enquanto que o sobrepotencial do hidrogênio no aço revestido com FA20N é de – 62 mV. Finalmente o sobrepotencial do hidrogênio no aço aspergido com FA40M é de +218 mV.

Ao comparar o aço revestido com alumínio ao aço carbono revestido com o FA20N e com o FA40M, verifica-se que as resistências de polarizações lineares foram de 1,3  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono com FA20N e de 3,5  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  para o aço carbono com FA40M. Já para o aço carbono revestido com alumínio, por aspersão térmica, a resistência de polarização foi de 2,5  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ , indicando que enquanto a oxidação na superfície do FA20N é levemente maior que à oxidação na superfície do revestimento de Al, a oxidação na superfície do FA40M é menor que a do revestimento de Al. Esse comportamento é confirmado pela corrente no potencial de repouso e consequentemente na taxa de corrosão. Isso deve estar relacionado com a maior área efetiva contendo ferro no revestimento nanométrico.

As curvas potenciodinâmicas catódicas levantadas, representam as reações catódicas de redução do hidrogênio, de redução do oxigênio somadas às reações de redução dos óxidos formados antes e durante a realização do experimento. Portanto o método gráfico apresentado neste trabalho, não pode ser usado para obtenção quantitativa dos parâmetros eletroquímicos, e por isso foi usado de forma qualitativa com aspecto comparativo entre os sistemas analisados.

A resistência à corrosão no aço quando aspergido com alumínio e quando aspergido por  $\text{Al/Fe}_3\text{Al-}\kappa$  pode ser atribuído a dois mecanismos: proteção por barreira, ora exercida pela camada de alumínio, ora exercida pela camada de alumineto, que se interpõe entre o aço e o meio, e proteção catódica.

Os dados experimentais das curvas potenciodinâmicas catódicas do alumínio e do alumineto de ferro, nas camadas aspergidas, estão em potenciais mais negativos que os dados experimentais da curva potenciodinâmica catódica do aço carbono. Com isso, diante de uma eventual falha, o alumínio é oxidado preferencialmente ao ferro do aço.

## 5 CONCLUSÃO

O Compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ, a partir de pós com diferentes escalas de tamanho de partícula (nano e micrométrico), foi produzido e depositado com sucesso por Aspersão Térmica Chama a pó formando um revestimento protetivo sobre substrato de aço. Os resultados obtidos nas condições experimentais relatadas, no presente trabalho, permitem ressaltar os seguintes pontos conclusivos:

- O Processamento Reativo de Líquidos foi capaz de produzir o material Fe<sub>3</sub>Al-Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> na proporção de 35% de Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> com 65% de Fe<sub>3</sub>Al a partir de aço com 1% de carbono e alumínio comercialmente puro.
- A microestrutura e propriedades do compósito de Fe<sub>3</sub>Al-Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> obtidos pelo Processamento Reativo de Líquidos são semelhantes aos obtidos por outras técnicas de processamento relatadas na literatura.
- Após a moagem de alta energia, as partículas de Fe<sub>3</sub>Al-κ apresentam uma morfologia com forma irregular, achatadas e fraturadas devido à deformação sofrida durante o processo.
- Por meio de Moagem de Alta Energia foi possível obter partículas de Fe<sub>3</sub>Al-κ em tamanho nanométrico com diâmetro médio de 80nm. Este processo de moagem praticamente eliminou a fase B2 presente no material e causou uma redução gradativa da fase Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub>.
- A técnica de Moagem Rápida (MR) utilizada permitiu a produção de pós compósitos com partículas nanométricas de material frágil com matriz mais dúctil, como é o caso do alumineto de ferro com alumínio.
- A MR permite que as partículas hóspedes tenham uma distribuição homogênea na superfície das partículas hospedeiras. Partículas de Aluminetos de ferro apresentaram-se homogeneamente distribuídas na matriz de alumínio.
- No compósito com pós de alumineto de ferro produzido por meio de MR as partículas de alumineto foram aglomeradas e incorporadas mecanicamente ou aderiram física e metalurgicamente na partícula de alumínio. O tempo de 15 minutos de MR na produção do compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ mostrou ser o ideal uma

vez que não foi verificado por DRX a presença de novas fases de FeAl durante a moagem, nas condições utilizadas (FA20N15, FA40N15 e FA40M15).

- As partículas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -k que não aderiram as partículas de alumínio posicionam-se preferencialmente nos poros e imperfeições o que permite um preenchimento reduzindo a porosidade superficial do revestimento.
- As características obtidas no pó compósito indicou que a técnica de MR é um meio eficaz e promissor para produzir pós compósitos, sem adição de ligantes, para uso específico como revestimentos depositados por AT.
- O processo de Aspersão Térmica por Chama a pó permitiu obter revestimentos de Al/ $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ com espessura de camadas superiores a 600 μm para as tres condições estudadas (FA20N, FA40N e FA40M).
- Os revestimentos depositados obtiveram aderência superior a recomendada pela Norma ANSI/AWS C2.18-93 acima de 80% das das condições estudadas.
- A baixa porosidade, grau adequado de reforço, bom vínculo entre o reforço e a matriz e boa aderência no substrato qualifica o compósito de Al/ $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ para ser utilizado em revestimentos por AT FSp.
- Não ocorreu separação das partículas de alumineto de ferro e alumínio do compósito durante a deposição do revestimento pela técnica de FSp.
- O compósito depositado apresentou pela análise de DRX e EDS a formação de novas fases como  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{AlFeO}_4$ ,  $\text{Fe}+2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  além daquelas do compósito Al,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e  $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$ .  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Muitas das partículas compósitas são aglomeradas, fundidas e consolidada por fusão durante a deposição do compósito.
- O aumento da dureza na matriz de alumínio é devido a presença de partículas de aluminetos de ferro, mais duras e de suas formas oxidadas e da formação de óxido de alumínio. Estes revestimentos compósitos apresentaram um mecanismo particular de reforço que consiste na formação de uma rede de malha de finos grãos de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e seus óxidos distribuídos na superfície das panquecas de alumínio. Isto permitiu manter a fase dura entre as lamelas, permitindo assim durezas superiores as encontradas em revestimento somente da fase matriz.
- Revestimentos compósitos de Al/ $\text{Fe}_3\text{Al}$ -k aplicados por FSp apresentaram morfologia complexa com óxidos, poros e vazios entre "panquecas".

- O potencial do par galvânico, tanto alumínio/aço, quanto compósito/aço, pela teoria do par galvânico, se encontraram próximo ao potencial de corrosão do metal menos nobre (alumínio e ou compósito Al/Fe<sub>3</sub>Al-κ) e, portanto a corrente de corrosão do aço diminui para valores desprezíveis para os revestimentos alumínio, FA20N e FA40N.
- A variação entre os valores de potenciais (próximo de 100 mV entre o início e o fim), pela teoria da proteção por barreira, dos tres compósitos (FA20N, FA40N e FA40M) apresentaram comportamento similares, isto é, todos tem a mesma características quanto a selagem do material base.
- As resistências de polarizações lineares foram de 1,3 kΩ cm<sup>2</sup> para o aço carbono aspergido com FA20N e 0,3 kΩ cm<sup>2</sup> para o aço carbono aspergido com FA40N indicando que a oxidação na superfície do FA40N foi maior que na superfície do aço aspergido com FA20N.
- A corrente no potencial de repouso e consequentemente a taxa de corrosão confirmam a maior oxidação do FA40N, pois enquanto a taxa de oxidação do aço aspergido com FA40N está por volta de 400 μm/ano, a taxa de oxidação do aço aspergido com FA20N está por volta de 190 μm/ano.
- E finalmente, pode-se afirmar que o compósito de Alumínio micrométrico, com 20% ou 40% de Fe<sub>3</sub>Al-κ, obtido por meio do Processamento Reativo de Líquidos, com tamanho nanométrico, ou micrométrico apresenta viabilidade para uso em revestimento protetivo se aplicado por Aspersão Térmica Chama a pó, com preaquecimento do substrato em temperaturas de 120 °C a 200 °C e distância de aplicação entre 150 mm e 200 mm.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As pesquisas futuras serão direcionadas a:

- Obter compósitos de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}_x$  de diferentes composições e diferentes parâmetros de fabricação do RLP para eliminar a microporosidade;
- Fundir por PLR diferentes composições de Fe/Al utilizando ferro puro para eliminar a interferência do Carbono nas propriedades do material;
- Utilizar a técnica de PLR para obter outros intermetálicos como NiAl, por exemplo.
- Estudar pós compósitos do mesmo material com tempos maiores de MR;
- Depositar compósitos de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  nanométrico com percentuais de 60 e 80% em alumínio para verificar a aderência e resistência a oxidação;
- Depositar a composição estudada em substrato utilizando outras variáveis/parâmetros como rugosidade e pré-aquecimento do substrato e distâncias de aplicação maiores;
- Efetuar ensaios de abrasão e desgaste dos revestimentos;
- Estudar a resistência a corrosão em outros meios (p.e. água do mar) e outras condições (elevada temperatura).

## REFERÊNCIAS

- ADEVA, P. **Materiales alternativos de lassuperalesaciones: compuestos intermetálicos**. Acta Científica y Tecnológica. Revista de La Asociación Española de Científicos nº 1, p. 1-6, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICA (ABNT). NBR 13287: Aço e Fe - Determinação do Níquel por espectrometria de emissão atômica - Método de Ensaio. 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICA (ABNT). NBR 15877: Pintura Industrial- Ensaio de aderência por tração. 2010.
- AGEORGES, H. FAUCHAIS, P. **Plasma spraying of stainless-steel particles coated with an alumina shell**. THIN SOL FI, 370(1-2), 2000a, pp. 213-222
- ALKHAWWAM, A.; JAMA, C.; JI, V.; BOVAVAL, L.; PAWLOWSKI, P. GOUDMAND; O. Dessaux. **Galvano Organo Traitement** . Surface .701 (2000) 199.
- AMERICAN WELDING SOCIETY (AWS). AWS TSS: 1985. **Thermal Spraying: Practice, Theory, And Application**, 1985.
- ANDRYUSHCHENKO, V. A. GAVRILYUK; V. G.; NADUTOV, V. M. **Atomic and magnetic ordering in the  $\kappa$ -phase of Fe-Al-C alloys**. The Physics of Metals and Metallography, v.60, p. 50-55, 1985.
- ARAUJO, J.; BASTOS, I.; SENA, L. SOARES, G. **Síntese Da Hidroapatita E Refinamento Estrutural Por Difração De Raio-X**. Quimica Nova. Vol. 30, N. 8. 2007.Pag. 1853-1859.
- ARCHANA, M. S.; GUNDAKARAM, A.C.; RAO Y.S.; JOARDAR O. **Rapid consolidation of FeAl-Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub> ultrafine composites by mechanically-activated field-assisted technique**. In Materials Science and Engineering A 611, 2014.
- ARRABAL, R.; PARDO, A.; MERINO, M. C.; MOHEDANO, M.; CASAJÚS, P.; MERINO, S. **Al/SiC thermal spray coatings for corrosion protection of Mg–Al alloys in humid and saline environments**. Surface and Coatings Technology, v. 204, n. 16-17, p. 2767-2774, 2010.
- ASM Handbook. **Alloy Phase Diagrams**. ASM International, Vol.3, p 2-44 e 2-49. 1999.
- ASM INTERNATIONAL. **Handbook Corrosion**. Vol. 13. 2005.
- ASM INTERNATIONAL. **Handbook of Thermal Spray Technology**. Ohio, USA:J.R. Davis, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E1920-03. **Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings**. 5 p., 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM C 633/2011: **Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coating.** 5 p, Reapproved, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM C876-87: **Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete.** Annual Book of ASTM Standard, v.04.02, sec.4, p.429-433, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM G 61-86: **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel, or cobalt-based alloys; G61-86.** Annual Book of ASTM Standard, v.03.02 (1986).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM G3-94: **Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing;** Annual Book of ASTM Standard, v.03.02 (1994). Alterada para (G3-14), 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM G59-91: **Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements; G59-91.** Annual Book of ASTM Standard, v.03.02 (1990).

BAKHSHESHI-RAD, H. R.; HAMZAH, E.; ISMAIL, A. F.; DAROONPARVAR, M. YAJID, M. A. M., MEDRAJ, M. Journal of Alloys and Compounds 658 (2016) 440-452.

BAKSH, S. R., SINGH, V., BALANI, MCCARTNEY, K, D. G. SEAL, S.; AGARWAL, A. **Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite Coating Via Cold Spraying.** Surf. Coat. Technol., 2008, 202, p 5162-5169.

BALIGIDAD, R. G.; PRAKASH, U. & RADHAKRISHNA, A. **Processing of High Carbon Fe3Al based intermetallic alloy.** Intermetallics 6 ( 1998a). Elsevier Science Lim. Great Britain. p. 765-769.

BALIGIDAD, R. G.; RADHAKRISHNA, A.; PRAKASH, U. **Mechanical Properties of high Carbon Fe3Al-based intermetallic alloys.** Materials Science and Engineering A257 Elsevier. 1998b, p. 235-239.

BALIGIDAD, R.G.; PRAKASH, U.; KRISHNA, A. R. **Thermal stability and elevated temperature mechanical properties of Fe-16wt.%Al-(0.14-0.5)wt.%C intermetallic alloys.** Materials Science and Engineering A, v. 230, p. 188-193, 1997.

BANOVIC, S. W.; DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. **High Temperature sulfidation Behavior of Low Al Iron-Aluminum Compositions. PII S1359-6462(98)00108-0.** Scripta Materialia. Vol. 38, N°. 12, p. 1763-1767, Elsevier Science Ltd. Acta Metallurgica Inc. Pergamon. USA, 1998.



BERNDT, C. C. **Material Categories for Thermal Sprayed Coatings**. In: DAVIS, J. R. Handbook of Thermal Spray Technology. Metals Park: ASM International, 2004. p. 145-146.

BERNARD, D.; FAUCHAIS, P. **Influence of the torch-substrate relative movements and cooling of coating during spraying on the mechanical properties of TBCs**. Thermal Spray. Research and Applications, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, lip. USA. Mai/1990.

BERNSTEIN, H. L. **High temperature coatings for industrial gas turbine users**. San Antonio, Texas, USA, 1998. <Disponível em<<http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T28/Vol28018.pdf>>. Acesso em: ago. 2014.

BIONDO, V. **Produção e caracterização de nanoplacas metálica obtidas por moagem de alta energia**. 2010. Tese (doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

BORGES, D. F. L.; ESPINOSA, D. C. R.; C. G. SCHÖN, C. G. **Making iron aluminides out of scrap**. Journal of Materials Research and Technology, v. 3, p. 101 – 106, 2014.

BOLDYREV, V.V. **By Powder Technology**. Fundamentals of Particle, Powder, Beds and Particle Generation. 3 Ed. CRC Press. Taylor & Francis Group. Oxion. UK (2006) 247.

BORGES, D. F. **Processamento e caracterização de aluminetos de ferro obtidos a partir de matéria-prima reciclada**. Dissertação ( Mestrado em Engenharia Metalurgica e de Materiais) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BUTLER, J. A. V. **Studies in Heterogeneous equilibria. Part II – The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force**. Transactions of the Faraday Society, v. 19, p. 729-733, 1924.

CALIXTO, A. **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos fe-al em superfícies de aço carbono através da aplicação por aspersão térmica de pós de ferro e alumínio misturados**. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. F. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª Ed. Editora LTC, 2012.

CAMPO, M.; URENA, A.; RAMS, J. **Effect of Silica Coating on Interfacial Mechanical Properties in Aluminium-SiC Composites Characterized by Nanoindentation**. Scripta Materialia 52 (2005) 977-982. Science Direct. Availble online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

CANARIM, R. C.; BIANCHI, E. C. **Revestimentos de Fe-Al depositados por aspersão térmica, através da reação *in-situ* de pós elementares de Fe e Al.** VI Seminário da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2006. Disponível em <<http://www2.feb.unesp.br/pos/seminario/VISeminario/anais/AC-RubensChinaliCanarim.pdf>>. Acesso: abr. 2014.

CANARIM, R. C.; BIANCHI, E. C. **Revestimentos de Fe-Al Depositados por Aspersão Térmica através da Reação *in-situ* de pós elementares de Fe e Al.** VI Seminário da Pós-graduação em Engenharia Mecânica. UNESP, 2006.

CANARIN, R. C.; BIANCHI, E. C. **Revestimentos de Fe-Al Depositados por Aspersão Térmica, através da Reação *In-Situ* de Pós Elementares de Fe e Al.** VI Seminário da Pós-graduação em Engenharia Mecânica. UNESP, 2011.

CAPRA, A. R. **Desenvolvimento de Intermetálicos Fe/Al Através de Aspersão Térmica e Tratamento Posterior.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CAPRA, A. R.; PAREDES, R. S. C. **Formação de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica e posterior refusão e sua resistência à corrosão marinha.** In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

CARRENO, N. L. V.; GARCIA, I. T. S.; SANTOS, L. P.; FABBRO, M. T.; KEISON, D. LEITE, E.; LONGO, E.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. **Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta Energia.** Química Nova, Vol. 31, No. 5, S1-S2, 2008.

CHATTERJEE, S.; SINHA, A.; DAS, D.; GHOSHA, S.; BASUMALLICK, A. **Microstructure and mechanical properties of Al/Fe-aluminide *in-situ* composite prepared by reactive stir casting route.** Materials Science and Engineering A, v. 578, p. 6-13, 2013.

CINCA, N.; LIMA, C. R. C.; GUILMANY, J. M. **An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings.** Journal of Materials Research and Technology, v. 2, n. 1, p. 75-86, 2013a.

CINCA, N.; LIST, AL.; GARTNER, F.; GUILMANY, J. M.; KLASSEN, T. **Influence of spraying parameters on cold gas spraying of iron aluminide intermetallic.** Surface & Coatings Technology, 268. Elsevier. 2015 p 99-107.

CONNÉTABLE, D.; MAUGIS, P. **First principle calculations of the  $\kappa$ -Fe<sub>3</sub>AlC perovskite and iron–aluminium intermetallics.** Intermetallics, v. 16, p.345-352, 2008.

CSANÁDY, A.; CSORDÁS-PINTÉR, A.; VARGA L.; TÓTH, L.; VINCZE, G. **Solid State Reactions in Al Based Composites Made by Mechanofusion.** Mikrochimica Acta, v. 125, p. 53-62, 1997.

CUENCA-ALVAREZ, R. **Contribution to the Elaboration of Composites Coatings by Mechanofused Powders Direct Current Plasma Sprayed**. Ph.D. thesis, University of Limoges, France, 2003 (in French)

CUENCA-ALVAREZ, R.; MONTEERRUBIO-BADILLO, C. JUAREZ-LOPES, F.; AGEORGES, H.; FAUCHAIS, P. T. **The influence of Dry Particle Coating Parameters on Thermal Coating Properties. Advanced Plasma Spray Applications**. Edited by DrjamidJazi. 2012. InTech Europe. Available from: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com).

DEEVI, S. C., SIKKA, V. K. **Exo-Melt™ process for melting and casting intermetallics**. Intermetallics, v. 5, p. 17-27, 1997.

DEEVI, S.C.; SIKKA, V. K. **Nickel and Iron Aluminedes: an overview onn properties, processing, and applications**. Intermetallics 4, 357-375. Elsevier Science Lim. Great Britain, 1996.

DESHPANDE, S.; SAMPATH, S.; ZHANG, H. **Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings - Case study for Ni-Al**. Surface and Coatings Technology, v. 200, n. 18-19, p. 5395–5406, 2006.

DORFMAN M. R. **Thermal spray basics**. Advanced Materials & Processes, v. 170, n. 7, p. 47-50, jul 2002a. 26.

DUNKLEY, J. J. **Atomization, Powder Metal Technologies andApplications**. ASM Handbook, ASM International, MaterialsPark, OH, USA, 1998, p 35-52

ERDEY-GRUZ, T.; VOLMER, M. **ZurTheorie der Wasserstoffüberspannung**. ZeitchriftPhysikalischeChemie, v. 150, p. 203-213, 1930.

FAUCHAIS, P.; MONTAVON, G.; BERTRAND, G. **From Powders to Thermally Sprayed Coatings**. Journal of Thermal Spray Technology, v. 19, p. 56-80, 2010

FIAMONCINI, F. **Síntese de intermetálico Ni3Al e Fe3Al por moagem de alta energia**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina , p 14, Florianópolis, 2008.

FRANKEL, G. S. **Wagner-Traud to Stern-Geary: development of corrosion kinetics**. In: \_\_\_\_\_; ISAACS, H. S.; SCULLY, J. R.; SINCLAIR, J. D. “Corrosion science: A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal”. Pennington: ECS, 2002. p. 33-41.

FRIAK, M.; DEGES, J.; DREIN, R.; FROMMEYER, G.; NEUGEBAUER, J. **Combined ab initio and experimental study of structural and elastic properties of Fe<sub>3</sub>Al-based ternaries**. Intermetallics 18 (2010) 1310-1315.

FRUTOS, E.; MORRIS, D. G.; MUÑOZ-MORRIS, M. A. **Evaluation of elastic modulus and hardness of Fe-Al base intermetallic**. Intermetallics, 38 (2013) 1-3.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2 ed. Rio de Janeiro. Guanabara Editora. 1987.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. LTC. 2003.

GUILEMANY, J. M.; CINCA, N.; DOSTA, S.; LIMA, C. R. C. **Hight temperature oxidation of Fe40Al coating obtained by HVOF Thermal Spray**. Intermetallics, 2007.

GUILEMANY, J. M., LIMA, C. R. C., CINCA, N., MIGUEL, J.R. **Studies of Fe-40Al coatings obtained by high velocity oxy-fuel**. Surface & coating technology, Science Direct, Elsevier, 2006.

HALFA, H. **Oxidation Behavior of Fe<sub>3</sub>Al-5Cr- (0, 0.5, 1.5) Ti Alloys at Temperature Ranges from 800 °C to 1200 °C**. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, v. 9, p. 775 – 786, 2010.

HAN, M.-S.; WOO, Y.-B.; KO, S.-C.; JEONG, Y.-J.; JANG, S.-K.; KIM, S.-J. **Effects of thickness of Al thermal spray coating for STS 304**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 19, n. 4, p. 925-929, 2009.

HASEMANN, G.; SCHNEIBEL, J.H.; KRUGER, M.; GEORGE, E.P. **Vacancy strengthening in Fe<sub>3</sub>Al iron aluminides**. Elsevier – Intermetallics 54, p. 95-103, 2014.

HERMAN, H.; CHEN, Z. J.; HUANG, COHEN; C. C. R. **Mechanofused Powders for Thermal Spray**. Journal of Thermal Spray Technology, v. 1, p. 129-135, 1992.

HU, E. L.; SHAW, D. T. **Nanostructure Science and Technology**. ed. by Seigel R. W.; Hu E. L.; Roco, M. C. Kluwer Academic Publ. (1999).

ICSD. **The Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<http://www.icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br>>.

IL'INSKII, A.; SLYUSARENKO, S.; SLUKHOVSKII, O.; HOYER, W. **Structure of liquid Fe–Al alloys**. In Materials Science and Engineering A. Institute of Materials ; 12. 325(1-2) : 98-102, 2002.

ITO, H.; UMAKOSHI, M.; NAKAMURA, R.; YOKOYAMA, T.; URAYAMA, K. and KATO, M. **Characterization of Ni-Al Composite Powders Formed by Mechanofusion Process**. Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications, T.F. Bernecki, Ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, p 405-411

ITO, I., T.; MINETA, S.; KIMURA, H.; YOSHIMI, K.; HIROHASHI, M. **Fabrication and wear properties of Fe<sub>3</sub>Al-based composites**. Intermetallics, 18 (2010) 2169-2177. Elsevier.

JANDA, D. **Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Micro-Alloyed Iron Aluminides**. Ph.D. Thesis, KarlsruherInstitutfürTechnologie (KIT), Karlsruhe, Germany, 2015.

JARTYCH, E.; ZURAWICZ, J.K.; OLESZAK, D.; PEKALA, M. **Hiperfine Interactions in Nanocrystalline Fe-Al Alloy**. Journal Physics.UK.Matter 10 (1998) 4929-4936.

JAWORSKI, R.; PIERLOT, C.; TOMASZEK, R.; PAWLOWSKI, L.; ZNAMIROWSKI, Z.; ZDANOWSKI, J. **Mat.-wiss. u. Werkstofftech.** 38 (2) (2007) 125.

JAY, DEINER **Electrocatalytic Materials**. Disponível em:  
<<http://jaydeiner.blogspot.com.br/p/research.html>>. Acessado em: 08 ago. 2016.

Jl, G.; GROSDIDIER, T.; LIAO, H.L.; MORNIROLI, J.P.; CODDET, C. **Spray Forming Thick Nanostrutured and Microstructured FeAl Deposits**. Intermetallic 13 (2005) 596-607.

KAI, W.; CHU, J. P.; HUANG, R.T.; LEE, P.Y. **High temperature corrosion behavior of iron aluminides containing ternary additions in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O mixed gases**. Materials Science and Engineering A, v. 239-240, p. 859-870, 1997.

KANG,H.-Z.; LEE,S. HU; C-T.**The role of pre-formed Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> in P/M processing of Fe<sub>3</sub>Al**. Materials Science and Engineering A, v. 398, p. 360-366, 2005.

KARCZEWSKI, K.; JÓZWIAK, S.; CHOJNACKI, M.; BOJAR, Z.**The influence of different additives on the kinetics of self-propagatinghigh-Temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders**. Intermetallics, v. 18, p. 1401-1404, 2010.

KATTNER, U. R; BURTON, B. P. **Phase diagrams of binary iron alloys**. Materials Park, OH: H. Okamoto, ASM International; 1993. p. 12.

KEAR, B. H.; SKANDAN, G.; SADANGI, R. K. **Factor controlling decarburization in HVOF sprayed Nano-Wc/Co Hardcoating**. Scripta Materialia. 2001. 1703-1707. Pergamon.

KIMURA, H.; ITOI, T.; MINETA, S.; YOSHIMI, K.; HIROHASHI, M. **Fabrication and wear properties of Fe<sub>3</sub>Al-based composites**. Intermetallics, Elsevier, 18 (2010) 2169-2177.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa Full Prof**. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre, 2000.

KOCH, C. C. **Fundamentals of Microfabrication**. Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003), p. 91[11] Madou M., CRC PRESS (1997).

KRASNOWSKI, M.; KULIK, T. **Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by nechanical alloying followed by hot-pressing consolidation**. Science Direct, Intermetallics, Elsevier, 2007.

KOBAYASHI, A. **Formation of TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings by Gas Tunnel Type Plasma Spraying, Thermal Spray Connects: Explore its Surface Potential**, C. Berndt and E. Lugscheider, Eds., May 2-4, 2005 (Basel, Switzerland), ASM International, 2005.

KUMAR, S.; SELVARAJAN, V.; PADMANABHAN, P. V.; SREEKUMAR, K. P. **Characterization and Comparison Between Ball Milled and Plasma Processed Iron-Aluminium Thermal Spray Coating**. Surface & Coating Technology 201 (2006) 1267-1275. Science Direct. Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

KUPKA, M.; STEPIEN, K.; KULAK, K. **Effect of hydrogen on room-temperature plasticity of B2 iron aluminides**. Corrosion Science. P. 53, 2011.

LANG, F.; YU, Z.; GEDEVANISHVILI, S.; DEEVI, S. C.; HAYASHI, S.; NARITA, T. **Sulfidation behavior of Fe-40Al sheet in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures at high temperatures**. Intermetallics, v. 12, n. 5, p. 469-475, 2004.

LAPIN, J. **Microstructure and mechanical properties of iron aluminides processed by reactive squeeze infiltration**. Materials Letters, v. 58, p. 3007-3011, 2004.

LEE, J. S.; AJDELSZTAJN, L.; KIM, N. J.; LAVERNIA, E. J. **Thermal spray 2001: new surfaces for a new millennium**. In: Berndt CC, Khor KA, Lugscheider EF, editors. Materials Park, OH: ASM International; p. 511, 2001.

LEE, W. H.; LIN, R. Y. **Oxidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe<sub>3</sub>Al at 605 and 800 °C**. Materials Chemistry and Physics 58, 231-242. Elsevier. USA, 1999.

LI, Z.; GAO, W. **High temperature corrosion of intermetallics**. Intermetallics research progress. Editor: Yakov N. Berdovsky, p 1-64, 2008. Disponível em <http://books.google.com.br/>. Acesso em: mai. 2014.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicação**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, SP, 2002.

LIMA, R. S.; MARPLE, B. R.; DADOUCHE, A.; DMOCHOWSKI, W.; LIKO, B. **Nanostructured Abradable Coatings for High Temperature Applications**. PDF file in Building on 100 Years of Success: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2006.

LIMA, R. S.; MARPLE, B. R. **Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review**. Journal of Thermal Spray Technology. ASM International, v. 16, n. 1, p. 40-63, 2007.

LIU, C. T.; STIEGLER, J. O.; FROES, F. H. **Ordered Intermetallics**. ASM Handbook, 1997.

LUER, K. R.; DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. **High-temperature sulfidation of Fe<sub>3</sub>Al thermal spray coatings at 600°C**. Corrosion Engineering Seccion. Corrosion, V. 56, N 2. Nace International. Houstonm, USA, 2000.

LYMAN, T. **Metals Handbook**. 8th edition, vol. 2, 1979, p. 494.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível**. Dissertação ( Mestrado em Física) –Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MARPLE, B. R.; HYLAND, M. M.; LAU, Y.-C.; LIMA, R. S.; VOYER, J. **ASM International**. Materials Park, Ed. May 15-18, 2006 (Seattle, WA), OH, 2006

MARTIN, C. L.; BOUVARD, D. **Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites**. International Journal of Mechanical Sciences, v. 46, n. 1, p. 907-927, 2004.

MATTEWS, S.; HYLAND, M.; JAMES, B. **Long Term Carbide Development in High Velocity Oxy Fuel/High Velocity Air Fuel Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coatings heat treated at 9000 C**. Journal of thermal Spray Technology, 13(4), 526-53, 2004.

MATTOS, O. R. **Uma vis o crítica de alguns conceitos utilizados na polarização dos metais**. INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão. Fortaleza-CE. 19 a 23 maio (2014).

McCUSKER, L. B.; VON DREELE, D.; COX, E.; LOUER, D.; SCARDI, P. **Rietveld refinement guide lines**. Journal of Applied Crystallography (1999) 32, 36-50. International Union of Crystallography.

McKAMEY, C. G.; LIU, C. T. **Chromium Addition and Environmental Embrittlement in Fe<sub>3</sub>Al**. Scripta metallurgica et materialia. Vol 24. Pp 2119-2122, 1990. Pergamon Press plc. USA.

MENDES, M. W. D. **Revestimentos a base de Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos por aspersão térmica**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MEYER, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials**. Cambridge University Press. The Edinburgh Building, Cambridge, UK, 2009.

MOREAU, C.; GOUGEON, P.; LAMONTAGNE, M. **Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles**. Journal of Thermal Spray Technology. Vol. 4 (1995) pp. 25- 3.

MORIDI, A.; HASSANI-GANGARAJ, S.; GUAGLIANO, M.; DAO, M. **Cold Spray coating: review of materials systems and future perspectives**. Surface Engineering, vol. 36 n. 6, London. UK. 2014.

MOVAHEDI, B. **Microstructural evolutions of nickel-aluminidenanocomposites during powder syntheses and thermal spray processes**. Advanced powder technology. Elsevier, 2014.

NOVICKI, N. **Aplicação da Aspersão Térmica na Soldagem em Operação de Tubulações com pequena espessura remanescente**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

OERLIKON METCO. **An introduction to Thermal Spray**. Issue 6. Switzerland, 2016. Acessado: 06 ago. 2016.

OERLIKON METCO. **Tungsten Carbide – 12 % Cobalt Fused (Cast) and Crushed Powders for Thermal Spray**. Switzerland. 2016. Disponível em: [https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon\\_DSMTS-0114.4\\_88W2CWC12CoFusedCrushed.pdf](https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_DSMTS-0114.4_88W2CWC12CoFusedCrushed.pdf). Acesso em:: 06 ago. 2016.

OKSA, M., TURUNEN, E., SUHONEN, T. VARIS, T., HANNULA, S. P. **Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings**: Techniques, Materials, and Applications. Coatings, v. 1, p. 17-52, 2011.

OLIVEIRA, A.S.C.M. **Materiais para altas temperaturas**. Aula ministrada na Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2013. (informação verbal).

OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partícula** – princípios e aplicações em processamento cerâmico. Editora Fazendo Arte. São Paulo, SP, 2000.

PADILHA, H. **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos ni-al em superfícies de aço inoxidável AISI 304 através da aplicação por aspersão térmica de mistura de pós de níquel e alumínio**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2011.

PALM, M. **Concepts derived from Phase Diagram studies for the strengthening of Fe-Al based alloys**. Intermetallics. Vol. 13, 2005.

PAREDES, R. S. C. **Aspersão Térmica**. Texto Guia da Disciplina de Aspersão Térmica na Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (disponível na Biblioteca da UFPR - Centro Politécnico) - Universidade Federal do Paraná, 2009.

PAREDES, R. S. C; D’OLIVEIRA, A. S. C. M.; AMICO, S. **The Effect of Rugosite and substratum Pre-heating on the Morphology of Aluminum Coating Deposited by Thermal Spray**. Surface and Coating Technology. Elsevier, v. 200, p. 3050 – 3055, 2006.

PAREDES, R. S. C. **Estudo de Revestimentos de Alumínio depositados por Três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.



PAREDES, R. S. C., CAPRA, A. R. **Formação de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica e posterior refusão e sua resistência à corrosão marinha.** In: *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu, PR, 2006.

PAREDES, R. S. C. **Aspersão Térmica.** Texto Guia da Disciplina de Aspersão Térmica na Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (disponível na Biblioteca da UFPR - Centro Politécnico) - Universidade Federal do Paraná, 2012.

PASCOAL, C., MACHADO, R., PANDOLFELLI, V. C. **Determinação de fase vítrea em bauxitas Refratárias.** *Cerâmica* 48 (2002), p. 61-69.

PAWLOWSKI, L. **Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying:** A review. *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 4318-4328, 2008a.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.** Ed WILEY. 1995.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.** 2ª. ed , West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, 2008b.

PEREIRA, J. I. **Síntese de Ligas NICRALC por Moagem de Alta Energia.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

PETROBRAS NORMA N-2598/Fev 96: **Seleção e Aplicação (por Aspersão Térmica) do Alumínio, Zinco e Suas Ligas Como Revestimento Anticorrosivo.** CONTEC - Comissão de Normas Técnicas, 1996.

PITHAWALLA YB, DEEVI SC, El-Shall MS. **Preparation of ultrafine and nanocrystalline FeAl powders.** *Mater SciEng A*. 2002; 329-331:92-8.

PITHAWALLA, Y. B., EL SHALL, M. S., DEEVI, S. C. **Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles.** *Intermetallics*, v. 8, p. 1225-1231, 2000.

POURBAIX, M. **Lições de Corrosão Eletroquímica.** 3ª. ed. Bruxelas: CEBELCOR, 1987.

PRAKASH, U. Development Of Iron Aluminides Containing Carbon. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 61, n. 2-3, p. 193 - 199, 2008.

PRAKASH, U.; SAUTHOFF, G. **Machinable iron aluminides containing carbon.** *Scripta Materialia*, v. 44, p. 73-78, 2001.

RAMS, J.; CAMPO, M.. TORRES, B.. UREÑA, A. **Al/SiC composite coatings of steels by thermal spraying.** *Materials Letters*, v. 62, n. 14, p. 2114-2117, 2008.

RAO, V. S.  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}$ . **Intermetallics for High Temperature Applications** : An Assessment. Journal of Materials Science, v. 39, p. 4193–4198, 2004.

RAO, V. S. **The Influence of Temperature on the oxidation Behaviour of  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,69}$  intermetallics**. Intermetallics 11 (2003) 713-719. Availble online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

RIVA, R. D. D. **Efeitos das propriedades físicas dos grãos da fração areia de solos arenosos e de agentes de cimentação no comportamento de sistemas empacotados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SÁ BRITO, V. R.S. **Caracterização de Revestimentos metálicos Aspergidos Termicamente por Arco Elétrico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - CEFET/RJ, Rio de janeiro, 2010.

SANCHEZ, E.; MORENO, A.; VICENT, M.; SALVADOR, M. D.; BONACHE, V.; KLYATSKINA, E.; SANTA CRUZ, I; MORENOR. **Preparation and spray drying of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS**. Surface&Coating Technology. Elsevier, 2010.

SANDERS, W.; SAUTHOFF, G. **Deformation behaviour of perovskite-type phases in the system Fe-Ni-Al-C. II: Deformation behaviour of two-phase  $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,45}$  alloy**. Intermetallics 5377-385, 1997.

SANTOS, D. GULYURTLU, I.; CABRITA, I. **Materiais e Energia**. Conversão Termoquímica de Combustíveis. Corrosão e Proteção de Materiais, Vol. 29, N.3, 2010.

SARIKAYA, O. **Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process**. Surface and Coatings Technology, v. 190, n. 2-3, p. 388–393, 2005b.

SCHNEIDER, A.; FALAT, L.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. **Microstructures and mechanical properties of  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -based Fe-Al-C alloys**. Intermetallics, v. 13, p. 1322-1331, 2000.

SCHON, C. G. **Deformação, Recuperação E Recristalização De Materiais Intermetálicos Ordenados Para Fins Estruturais**. In. TSCHIPTSCHIN, et al., Textura e relações de orientação. 2ª. ed. São Paulo: IPEN, Cap. 19, p. 370-410, 2003.

SCHORR, B. S., STEIN, K. J.; MARDER, A. R. **Characterization of Thermal Spray Coatings**. Materials Characterization 42, Elsevier Science Inc. p.93-100, 1999.

SENDEROWSKI, C. **Nanocomposite Fe-Al intermetallic coating obtained by gas detonation spraying of milled self-decomposing powder.** Journal of Thermal Spray Technology, vol 23(7). 2014.

SHEN, C.; PAN, Z.; MA, Y.; CUIURI, D.; LI, H. **Fabrication of iron-rich Fe-Al intermetallics using the wire-arc additive manufacturing process.** Additive Manufacturing, v. 7, p. 20-26, 2015.

SIKKA, V. K.; WILKENING, D.; LIEBETRAU, J.; MACKEY, B. **Melting and casting of FeAl-based cast alloy.** Materials Science and Engineering A, v. 258, p. 229 - 235, 1998.

SINGH, H.; CHARTHA, S. S.; SIDHU, H. S.; SHARMA, K. **Hot-corrosion Resistance of Alloy and Composite Coating: A Review.** International Journal of Advanced Mechatronics and Robotics (IJAMR). Vol. 3, N.2. p 85-95. 2011.

SILVA, V. C. **Análise do Revestimento em Aço Inoxidável Duplex AF 2209 Depositado Via Aspersão Térmica Chama Arame com e sem Substrato Pré-aquecido.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SKANDAN, G.; RUVEE, Y.; BERNARD, H. K.; QIAO, Y.; LIU, L.; FISCHER, T.E. **Multimodal Powders: A new class of feedstock material for thermal spraying of hard coating.** Scripta mater. Vol 44, Nos 8/9 - 1699-1702. Elsevier Science Ltd, 2001.

SKANDAN, G.; YAO, R.; SADANGI, R.; KEAR, B.H.; QIAO, Y.; LIU, L.; FISCHER, T.E. **Multimodal Coating: A New Concept in Thermal Spraying.** Journal of Thermal Spray Technology. Vol 9 (3) 329-331. 2000. ASM International

SKMP - Sri Kaliswari Metal Powders Private Ltd. Disponível em <<http://www.srikaliswari.com/atomized-aluminium-powder.html>>. Acesso em: 09 ago. 2016.

SMALLMAN, R.; NEGAN, A. **Physical Metallurgy and advanced materials.** 7 ed. Elsevier Ltd. Oxford - UK. 2007.

SOBOLEV, V.; GUILMANY, J. M. **Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying.** Journal of Thermal Spray Technology. Vol.8. (1999), 523-530.

STOLOFF, N. S. **Iron aluminides: present status and future prospects.** Materials Science and Engineering A, v. 258, p. 1-14, 1998.

STOLOFF, N. S.; LIU, C. T. **Environmental embrittlement of iron aluminides.** Intermetallics, vol. 2, nº 2, p. 75-87, 1994.

SUCHARSKI, G. B. **Estudo da Erosão por Cavitação sob Diferentes Morfologias de Revestimentos de FeMnCrSiB Aplicados por Aspersão Termica Chama FS e HVOF com Tratamento Shot Peening**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SUNDAR, R. S.; BALIGIDAD, R. G.; PRASAD, Y. V. R. K.; SASTRY, D. H. **Processing of iron aluminides**. Materials Science and Engineering A258, 219-228. Elsevier, 1998.

SURESH, K.; SEVARAJAN, V.; MOHAI, I. **Synthesis and characterization of iron aluminide nanoparticles by DC thermal plasma jet**. Vacuum 82, 482-490. Elsevier, 2008.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. Progress in Materials Science 46.p. 1-184.2001. Disponível em: (<http://www.elsevier.com>>. Acesso em: 08 ago. 2016.

SURYANARAYANA, C.; IVANOV, E. **Mechano chemical synthesis of nanocrystalline metal powders**. In \_\_\_\_CHANG, I.; ZHAO, Y. Advances in powder Metallurgy: Properties, processing and applications. Woodhead Publishing Ltd. pp. 520-554. Cambridge, England. 2013.

SVERDLIN, A. **Properties of pure aluminum**. Handbook of Aluminum – Physical metallurgy and processes, Vol 1. Marcel Dekker, Inc., p.33-79, 2003.

SWEDISH STANDARD. SIS 0559900 /1967: (Stockolm : Korrosions-institutet).1967.

SZCZUCKA-LASOTA, B.; FORMANEK, B.; HERNAS, A. **Growth of corrosion products on thermally sprayed coating with FeAl intermetallic phases in aggressive environments**. 13th international scientific conference on achievements in mechanical and materials engineering. COMMENT - Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology. Poland, 2006.

TAKIMI, A. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersonica (HVOF)**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

TANAKA, D. K. **Corrosão e proteção contra corrosão de metais**. IPT Institutos de Pesquisas do Estado de São Paulo, 3ª Edição, 1982.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. The Institute of Materials. 384 Seiten. London,1993.

TOMASELLI, A. C. **Revestimentos metálicos por aspersão térmica: Proteção contra a corrosão a alta temperatura**. Baseado em : British Standards Institution, “Specification for Sprayed metal Coating”, part 2, 8 p. BS 2569. 1965.

TORRES, B.; CAMPO, M.; LIEBLICH, M.; RAMS, J. **Oxy-acetylene flame thermal sprayed coatings of aluminium matrix composites reinforced with MoSi<sub>2</sub> intermetallic particles**. Surface and Coatings Technology, v. 236, p. 274-283, 2013.

TORRES, B.; CAMPO, M.; RAMS, J. **Properties and microstructure of Al-11Si/SiCp composite coatings fabricated by thermal spray**. Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 14, p. 1947-1955, 2009.

TORRES, B.; CAMPO, M.; UREÑA, A.; RAMS, J. **Thermal spray coatings of highly reinforced aluminium matrix composites with sol-gel silica coated SiC particles**. Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 16-17, p. 7552-7559, 2007.

TOTEMEIER, T.; WRIGHT, R.; SWANK, W. D. **FeAl and Mo-Si-B Intermetallic Coatings Prepared by Thermal spraying**. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, P.O. Box 1625, MS 2218, Idaho Falls, 2010.

TUCKER JR, R. **Praxair Surface Technologies, Inc. Thermal Spray Coatings**. ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering . C.M. Cotell, J.A. Sprague, and F.A. Smidt, Jr., editors , p 497-509 Copyright © 1994 ASM International® All rights reserved. <<http://www.asminternational.org>>, 1992.

TUCKER JR, R. **Surface Engineering**. ASM International. Vol 5. p. 1446-1463. 1994.

ÜNAL, D. D. LEON; T. B. GURGANUS; G. J. HILDEMAN. **Production of Aluminum and Aluminum-Alloy Powder A**. Aluminum Company of America. ASM Handbook-Vol 7- Powder Metal Technologies and Applications, 1998.

UNGER, R. H. **Termal Spray Coating**. Handbook Corrosion- Fundamentals, Testing, and Protection, Vol. 13 A. ASM International, p. 1043-1058, 2003.

VARDELLE, M.; VARDELLE A.; LI, K.-I; FAUCHAIS, P.; THEMELIS N. J. **Coating Generation: Vaporization of Particles in Plasma Spraying and Splat Formation**, Pure Appl. Chem., 68(5), p 1093-1099, 1996.

VEDULA, K. **FeAl and Fe<sub>3</sub>Al**. In: J. H. Westbrook R. L Fleischer Intermetallic Compounds ; Structural applications of intermetallic compounds. Vol. 3: John Wiley & Sons Ltd, 2000.

VETTER K. J. **Electrochemical Kinetics** – Theoretical and Experimental Aspects - Academic Press Inc. New York. 1967.

VOGEL, D.; HOTAR, A.; VOGEL, A.; PALM, M.; RENNER, F. U. **Corrosion behaviour of Fe-Al(-Ti) alloys in steam**. In: Intermetallics, 2010, 18, 1375–1378. Vol. 2 ,S.I, s.nº, 1997.

WAGNER, V. C.; TRAUD, W. **On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes**, with a perspective by F. Mansfeld. Corrosion, v. 62, p. 843-855, 2006.

WANG, W. Q.; SHAW, C. K.; SOL, D.Q.; GU, X.Y. **Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zircônia coating.** Mater. Sci. Eng. A vol. 424, issues 1-2, p 1-5, 2006.

WANG, H.; LI, C-J.; YANG, G.; LI, C-X. **Effect Of Heat Treatment On The Microstruture And Property Of Cold-Sprayed Nanostructured Feal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Intermetallic Composite Coating.** Vacuum 83, 146-152, 2009.

WELDING INSTITUTE in Cooperation with Aluminium Federation and Zinc development Association. **Protection by Sprayed Metal Coating**, 18p. Londres 1969.

WOLYNEC S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão** –Edusp – Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

XANTHOPOULOU, G.; MARINOU, A.; VEKINIS, G.; LEKATOU, A.; VARDAMOULIAS, M. **Ni-Al and NiO-Al Composite Coatings by Combustion-Assisted Flame Spraying.** Coatings, v. 4, n. 2, p. 231-252, 2014.

YANG, J. B.; LIN, C. B.; WANG, T. C.; CHU, H. Y. **The tribological characteristics of A356.2Al alloy/Gr(p) composites.** Wear, Volume 257, Issues 9-10, Pages 941-952, 2004.

YANG, J.; LA, P.; LIU, W.; HAO, Y. **Microstructure and properties of Fe<sub>3</sub>Al–Fe<sub>3</sub>AlC<sub>0.5</sub> composites prepared by self-propagating high temperature synthesis casting.** Materials Science and Engineering A, v. 382, p. 8-14, 2005.

YIN, S. et al. **Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle.** Applied Surface Science, v. 259, n. 2012, p. 294–300, 2012.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** Vol. 5. Oxford University Press. 298p., 1995.

ZACHMAN, M.; PRZETAKIEWICZ, W.; JÓŹWIAK, S.; KOMOREK, Z. **Study of superplastic phenomenon in Fe<sub>3</sub>Al intermetallic alloy.** Archives of Metallurgy and Materials. v. 50, n. 3, p.691-696, 2005.

ZAMANZADE, M.; BARNOUSH, A.; MOTZ, C. A. **Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics.** Crystals 2016, 6, 10 29 pags. acessível em: doi:10.3390/cryst6010010 [www.mdpi.com/journal/crystals](http://www.mdpi.com/journal/crystals).

ZHAN, Q.; Yu, L.; Ye, F.; Xue, Q. Li, H. **Quantitative evaluation of the decarburization and microstructure evolution of WC–Co during plasma spraying.** Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 19-20, p. 4068–4074, 2012.

ZHANG, D. L. **Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling.** Progress in Material Science 49, pgs. 749-754, 2004.

ZHANG, J.; SUN, K.; WANG, J.; TIAN, B.; WANG, H.; YIN, Y. **Sliding wear behavior of plasma sprayed Fe<sub>3</sub>Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> graded coatings**. Thin Solid Films, v. 516, n. 16, p. 5681-5685, 2008.

ZHANG, Z.-l.; LI, D.-y.; WANG, S. **High temperature performance of arc-sprayed aluminum bronze coatings for steel**. Transactions of Non ferrous Metals Society of China, Vol. 16 No. 4, pp 868-872, 2006.

ZHU, S.M.; SHIBATA, K.; GUAN, X.S.; IWASAKI, K. **Effect of Carbon Addition on Tribological Properties of Fe-Al Alloys**. Metallurgical and materials Transactions. Vol. 3A, 1292-1295, 2002.

ZHU, X. et al. **Structure and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel**. In: 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, 9-12 October, p.217-221, 2000.

ZIMERMANN, S., KREYE, H. **Proceedings of the 8th National Thermal Spray conference**. In: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Synthesis and Processing. Edited by Hari Singh Nalwa. Academic Press. Ibaraki. JP, Pg 592, 1997.

ZIVKOVI, Z. D.; DOBOVISEK, B. **Kinetics of Aluminium Hydroxide Dehydration**. Journal of Thermal Analysis, Vol. 12 (1977) 207--215 2 Faculty of Mining and Metallurgy in Bor, University of Beograd, 19210 Bor, and Natural Science and Technology, University of Ljubljana, 61000 Ljubljana, Yugoslavia . 1976.

## APÊNDICE A

## CARTAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE DRX

Fase	a (Å)	Pdf	ICSD	Referência
$\alpha$ Fe	$a_0=b_0=c_0=2,8665$	000-06-0696		Swanson et al. Natl Bur. Stand. (U.S.). 1955
FeAl ( $\beta$ )	$a_0=b_0=c_0=2,9125$ $a_0=b_0=c_0=2,8954$	000-45-0983	165164	Baker, I. Thayer School of Eng. Darmouth College, Hanover. USA. 1993.
		000-33-0020		Stein,F. Vogel,S. Eumann, M. Palm,M. Determiantion of the crystal structure of the epsilon in the Fe-Al sistem. Intermetallic. 2010
Fe <sub>3</sub> Al ( $\beta'$ )	$a_0=b_0=c_0=5,8152$	000-50-0955	607484 57793	Rafaja, D. Kratochvil, P. Kopecek,J. Scr.Metall, 1996,
Fe <sub>3</sub> AlC <sub>0,5</sub>	$a_0=b_0=c_0=3,77$	00-29-0044	43853	Palatinik, L.,Tananko, I., Bobra,Y. One the nature of the epsilon phase in iron aluminade carbon allous. Kristalografya, 1964.
	$a_0=b_0=c_0=3,78$		656541	Putiyatin, A.Davydou, U. Nesterenko, S. High temprature interaction in teh FeAlC system. Journal of allous on compositide. 1992.
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> ( $\eta$ )	$a_0=7,652$ $b_0=6,463$ $c_0=4,229$	000-29-0043		Hanawalt et al. Anal. Chem. 1953
		00-047-1435		
Al <sub>13</sub> Fe <sub>4</sub>	$a_0=b_0=c_0= 7,751$	000-50-0797		Ellner, M. Acta Crystallogr. Structural Science. 1995
Al	$a_0=b_0=c_0=4,0496$	00-001-1180	64700	National Bureau of Standards (U.S.), Circular (1953) 539, (1) p1-p95
Al(OH)3	$a_0= 5,000$ $b_0= 5,168$ $c_0= 4,983$	01-089-4333	050581	Zeitschrift fuer Kristallographie (1979-2010) (1998) 213, p96-p100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a_0=b_0=c_0= 5,128$	00-050-1496	026790	Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977) (1964) 120, p342-p348
AlO(OH)	$a_0= 2,859$ $b_0=12,240$ $c_0=3,691$	01-074-1895	027865	Journal of Chemical Physics (1946) 14, p495-p501
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$a_0=b_0= 5,544$ $c_0=9,024$	01-079-1557	023660	Bulletin of the Chemical Society of Japan (1971) 44, p1567-p1570
AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$a_0=b_0=c_0=8,273$	01-089-7408	076977	Journal of Chemical Physics (1947) 15, p174-p180
Fe+Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$a_0=b_0=c_0=8,152$	00-003-0894	74611	European Journal of Mineralogy (1994) 6, p39-p51



## APÊNDICE B

### REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS PARA REVELAÇÃO MICROESTRUTURAL

Reagente	Composição (em vol)	Nome
<b>A</b>	20% NaOH em H <sub>2</sub> O	NaOH eletrolítico
<b>B</b>	33% HNO <sub>3</sub> 33% CH <sub>3</sub> COOH 33% H <sub>2</sub> O 1% HF	Reagente para Alumínio
<b>C</b>	1 ml HF (48%) 200 ml H <sub>2</sub> O dest.	HF
<b>D</b>	2 ml HF(48%) 3 ml de HCl conc 5 ml de HNO <sub>3</sub> 190 ml H <sub>2</sub> O dest.	Keller
<b>E</b>	5 ml HCl 2 g ácido Pícrico 100 ml álcool etílico	Vilela

FONTE: O autor(2016).

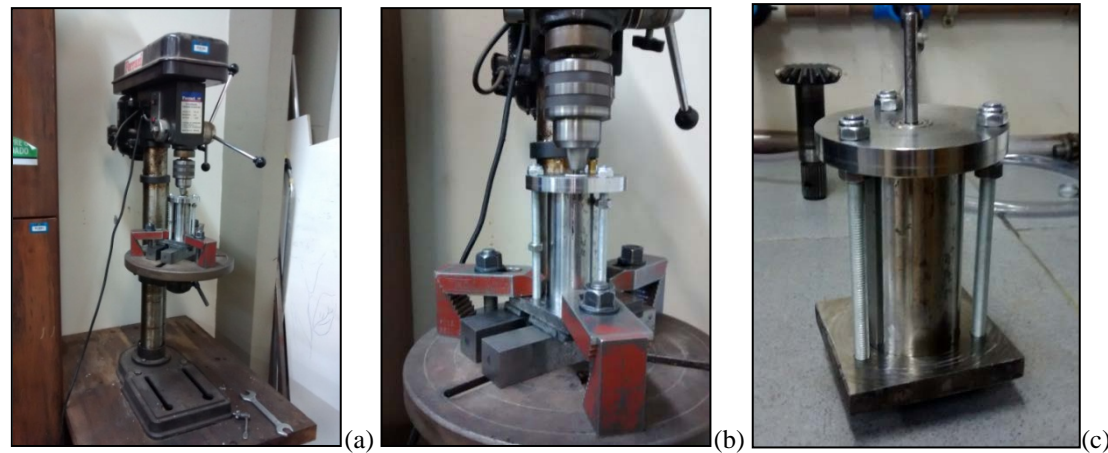
LEGENDA:     HNO<sub>3</sub>-Ácido Nítrico  
                   CH<sub>3</sub>COOH-Ácido acético  
                   H<sub>2</sub>O-água destilada  
                   HF-ácido Fluorídrico.

## APÊNDICE C

### Detalhes da confecção do moinho Atritor para a moagem micrométrica do $\text{Fe}_3\text{Al}$

O moinho foi confeccionado com tubo de aço 1020, cementado a  $940^\circ\text{C}$ , temperado a  $815^\circ\text{C}$ , resfriado em salmora e revenido em forno a  $160^\circ\text{C}$ . Para a haste foi utilizado aço 4340 com 8 parafusos M5. O volume interno do moinho ficou com  $200\text{ cm}^3$  (50,5mm de diâmetro e 100 mm de altura). Como elementos de cominuição foram utilizados esferas de aço cromo. A FIGURA 149 mostra o moinho confeccionado para a moagem do  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -κ e a FIGURA 150 mostra um desenho esquemático do moinho.

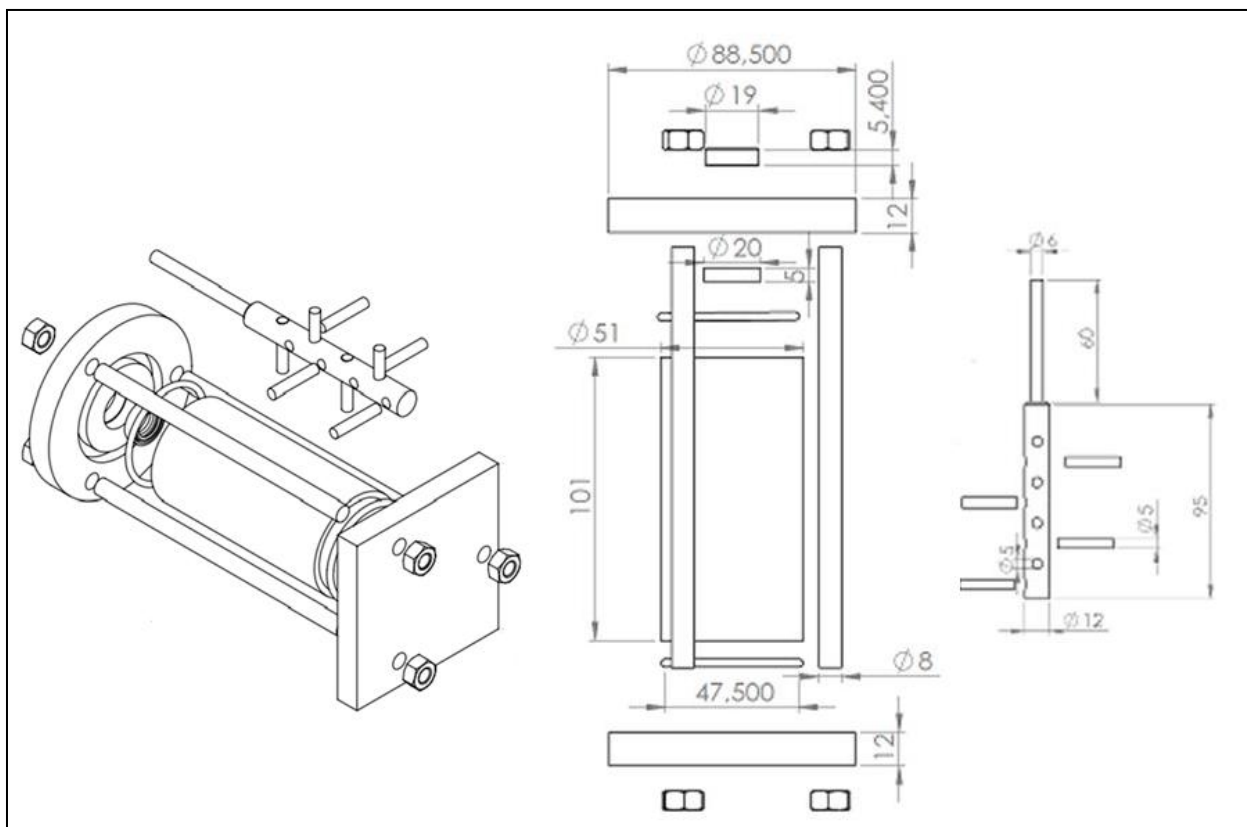
FIGURA 149- BANCADA DO MOINHO DE ALTA ENERGIA PARA MOAGEM DO INTERMETÁLICO



FONTE: O autor(2016).

LEGENDA: (a) moinho acoplado à furadeira  
(b) detalhe da fixação  
(c) detalhe do moinho.

FIGURA 150 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO MOINHO CONSTRUÍDO



FONTE: O autor(2016).

## APÊNDICE D

### DADOS DOS TESTES PRELIMINARES DO PROCESSO DE MOAGEM

Exp	Qti Material	Diâmetro esferas	Esferas/material	Tempo	Quantidade de Resíduo (g)					Eficiencia (%)		Tempo para 400g	
	grama(g)	(mm)	grama(g)	min	R>300 um	300>R>75um	75>R>38um	R<38um	perda	>38um	75>R>38um	min	h
1	21	6mm	17	40		12	5,9	2,9	0,2	85,2	28,1	2711,9	45,2
2	21	6mm	17	30	1,3	12,6	5,3	1,3	0,5	91,4	25,2	2264,2	37,7
3	10,5	6mm	34	30		6,9	3,4	0,1	0,1	98,1	32,4	3529,4	58,8
4	21	6mm	17	15	3,5	14,3	2,3	0,3	0,6	95,7	11,0	2608,7	43,5
5	21	6mm/3mm	17	30	0,4	14,7	4,1	0,9	0,9	91,4	19,5	2926,8	48,8
6	21	6mm/3mm	17	15	3,9	13,6	1,6	0,4	1,5	91,0	7,6	3750,0	62,5
7	21	3mm	17	30	0,8	15,9	2,8	1,1	0,4	92,9	13,3	4285,7	71,4
8	21	3mm	17	40	1,3	15,8	2,6	0,9	0,4	93,8	12,4	6153,8	102,6
9	10,5	3mm	34	15	0,9	6,3	1,1	1,9	0,3	79,0	10,5	5454,5	90,9
10	21	3mm	17	30	5,3	12,9	1,9	0,6	0,3	95,7	9,0	6315,8	105,3

## APÊNDICE E

### Caracterização físico-química do despolarizante

Para a caracterização físico-química do Gel despolarizante, foram realizados os seguintes ensaios físico-químicos:

- Determinação da resistividade com o aumento de água no despolarizante;
- Determinação da capacidade de retenção de água;
- Determinação da umidade do despolarizante;
- Determinação do potencial redox;
- Determinação do pH do despolarizante saturado com água;
- Determinação do potencial de repouso;
- Determinação da sobretensão do hidrogênio;

O Gel despolarizante foi classificado de acordo com critérios de literatura conforme apresentados na Tabela 4. Após a realização dos ensaios de laboratório de acordo com as Tabelas 3 e 4 foi possível fazer uma análise da agressividade do Gel despolarizante estudado. A partir dos valores das Tabelas 3 e 4, o “Gel Despolarizante” foi classificado como condutivo, porém de média agressividade.

TABELA 44 – RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE

Parâmetros	Resultados
Resistividade mínima ( $\Omega\text{m}$ )	2
pH	12,60
E <sub>redox</sub> (mV)	464
E <sub>repouso</sub> (mV)	-650
C.R.H <sub>2</sub> O (%)	50
STH <sub>2</sub> (mV)	+330
Acidez total (meq/l)	0,007
Cloretos (mg/Kg)	<3,6
Sulfatos (mg/Kg)	<0,1

LEGENDA: E<sub>redox</sub>: potencial redox;

E<sub>repouso</sub>: potencial de repouso;

C.R.H<sub>2</sub>O (%): Capacidade de retenção de água em porcentagem;

STH<sub>2</sub>:Sobretensão de hidrogênio;

meq/l: miliequivalente por litro;

mg/Kg: miligrama por kilo.

TABELA 45 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GEL DESPOLARIZANTE BASEADO NA LITERATURA

Critérios	Parâmetros considerados
Índice de TrabANELLI ou Steinrath (TRABANELLI, 1972)	Resistividade, $E_{redox}$ , pH, C.R.H <sub>2</sub> O(%), cloreto, sulfato e sulfeto
Starkey e Wight (STARKEY, 1971)	$E_{redox}$
Booth (BOOTH, 1967)	Resistividade, $E_{redox}$ , C.R.H <sub>2</sub> O (%)
Girard (GIRARD, 1970)	Resistividade do extrato aquoso, C.R.H <sub>2</sub> O (%) e acidez total
STH2(SILVA, 2008)	pH e $E_{repouso}$ do aço carbono
Stratfull (STRATFULL, 1961)	Resistividade mínima, pH e taxa de corrosão
Departamento de Transporte USA (SERRA, 2006)	Resistividade mínima, pH e anos até a perfuração de dutos de aço revestido com zinco de 6 a 10 mm de espessura

## REFERÊNCIAS

- BOOTH, G.H.; COOPER, A.W.; COOPER, P.M.; WAKERLEY, D.S. *British Corrosion Journal* 2. **1967**, 104.
- DEPARTMENT OF TRANSPORTATION. “*Method for Estimating the Service Life of Steel Culverts –Test 643*”. **1999**, California, US.
- GIRARD, R. *Corrosion Trait. Protec. Fin.* **1970**, 18,75.
- SERRA, E. T. *Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo*, CEPEL, Rio de Janeiro, 2006.
- SILVA, J. M; BRASIL, S. L. D. C. *Corr. Prot. Mater.* **2009**, 29, 1.
- STRATFULL, R. F. *CORRAK*. **1961**, 17, 10.
- TRABANELLI, G.; ZUCCHI, F.; ARPAIA, M.; PACHAS M. **1972**, 3,43.